



Gravure en plasma dense fluorocarboné de matériaux organosiliciés à faible constante diélectrique (SiOCH, SiOCH poreux). Etude d'un procédé de polarisation pulsée.

Vanessa Raballand

► To cite this version:

Vanessa Raballand. Gravure en plasma dense fluorocarboné de matériaux organosiliciés à faible constante diélectrique (SiOCH, SiOCH poreux). Etude d'un procédé de polarisation pulsée.. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2006. Français. NNT : . tel-00115585v2

HAL Id: tel-00115585

<https://theses.hal.science/tel-00115585v2>

Submitted on 29 Nov 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NANTES
ECOLE DOCTORALE
SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX

Année : 2006

Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes

Discipline : Sciences des Matériaux

Spécialité : Plasmas et Couches Minces

Présentée et soutenue publiquement par

Vanessa RABALLAND

Le 5 juillet 2006

A l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes

**GRAVURE EN PLASMA DENSE FLUOROCARBONE DE MATERIAUX
ORGANOSILICIÉS A FAIBLE CONSTANTE DIELECTRIQUE (SiOCH, SiOCH
poreux). ETUDE D'UN PROCEDE DE POLARISATION PULSEE**

Jury :

Président : M. Olivier BONNAUD, *Professeur, IETR, Rennes*
Rapporteurs : M. Pierre RANSON, *Professeur, GREMI, Orléans*
M. Pascal CHABERT, *Chargé de recherche CNRS, LPTP, Palaiseau*
Examineurs : M. Thierry CHEVOLLEAU, *Ingénieur de recherche CNRS, LTM, Grenoble*
M. Christophe CARDINAUD, *Directeur de recherche CNRS, IMN, Nantes*
M. Gilles CARTRY, *Maître de Conférence, IMN, Nantes*

Directeur de Thèse : Christophe CARDINAUD
Co-encadrant : Gilles CARTRY
Equipe Plasmas et Couches Minces – IMN UMR 6502
Faculté des Sciences et Techniques, Université de Nantes

N° ED 0366-.....

Ce travail de recherche s'est effectué à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces. Je remercie Monsieur Jean-Pierre Landesman de m'y avoir accueillie.

Je tiens à remercier Monsieur Olivier Bonnaud, Professeur à l'Université de Rennes 1, de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également Monsieur Pascal Chabert, Chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Physique et Technologie des Plasmas, et Monsieur Pierre Ranson, Professeur à l'Université d'Orléans, dans le Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Monsieur Thierry Chevolleau, Ingénieur de recherche CNRS au Laboratoire des Technologies de la Micro-électronique d'avoir participé à ce jury.

Je souhaite ensuite remercier vivement Monsieur Christophe Cardinaud pour avoir dirigé cette thèse. Merci Christophe pour tes conseils scientifiques, pour ton calme, ton expérience, et pour ta bonne humeur.

Je remercie également Monsieur Gilles Cartry pour l'encadrement actif de cette thèse. Merci Gilles pour tes remarques toujours pertinentes, pour ton regard critique sur certains résultats, pour ton enthousiasme communicatif.

Merci sincèrement à vous deux.

J'adresse des remerciements particuliers à Madame Marie-Claude Peignon Fernandez, qui m'a toujours soutenue en particulier pour le contrat d'ATER, c'est grâce à toi Marie que j'ai eu la chance d'enseigner à l'IUT, et à Madame Christiane Leteinturier pour avoir été mon tuteur durant le monitorat, merci Christiane de m'avoir accompagnée et aidée pendant ces heures d'enseignement, merci également pour ton soutien. J'espère sincèrement vous revoir, et pourquoi pas en tant que collègues MC ...

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous les membres du laboratoire : Agnès Granier pour ses nombreux conseils, Antoine Goullet pour sa sympathie, Bruno Bêche pour ses sifflements dans les couloirs et sa bonne humeur, Ahmed Rhallabi, Abdou Djouadi, Pierre-Yves Tessier et Benoît Angleraud pour le suivi du travail de chacun, Marie-Paule Besland pour son enthousiasme et sa réelle joie de vivre, Vincent Fernandez et Tibériu Minéa pour son dynamisme scientifique et humain. Un grand merci également à Jacques Guillet et Franck Petitgas, sans qui la manip' serait restée HS bien plus longtemps. Merci à Dominique Rocher, à Zora Dujardin, et particulièrement à Thérèse Hizembert, secrétaire hors pair. Merci aussi à Alain Barreau pour les analyses MEB. Bref, merci à tous, c'est un réel plaisir de travailler dans une équipe si dynamique et sympa.

Merci à mes collègues enseignants de l'IUT de Nantes, même si je n'y ai fait qu'un court passage. J'ai eu la chance de rencontrer des personnes sympas : Bruno Feuvrie, Philippe Cormerais, Pierre-Philippe Robet, José Hanen, Christophe Millet, et tous ceux qui m'ont accueillie avec un sourire tout simplement.

Je n'oublie pas les thésards, avec pour commencer ceux qui sont partis il y a longtemps maintenant : Freddy Gaboriau, Gaël Borvon, Stéphane Guilet. Merci tous les trois pour votre accueil, vos conseils d'anciens thésards, et pour votre sympathie.

Viennent ensuite à Lassaad Elmonser et Grégory Marcos qui, j'espère, réussiront leur vie professionnelle et familiale. Un message particulier à Greg : j'ai hâte de connaître tes nouvelles péripéties et aventures. Bonne chance à toi.

Puis, ceux qui sont restés plus longtemps, Sébastien Point, David Eon, et Angélique Bousquet : merci David de m'avoir initié aux joies de la gravure quand "ça marche" et quand "ça ne marche pas" !!! Je te remercie également d'avoir répondu à de nombreuses questions scientifiques, je n'oublierais pas non plus tes jeux de mots que parfois les autres avaient du mal à comprendre ... Sébastien, merci pour tes conseils autour d'une petite pause cigarette à la cafèt'. Patient en toute circonstance, qui relativise tout, merci tout simplement d'avoir été là. Ne t'inquiète pas, les discussions autour des nanotubes ne nous ont pas saoulés ... Enfin, j'ai eu la chance d'avoir pour collègue et maintenant amie Angélique. Calme, posée, intelligente, tu nous caches ton côté fêtard, plein de vie. Merci pour les nombreuses conversations (les critiques !) à la cafèt', ou en soirée, merci aussi pour les "auto-conversations" : ça soulage de savoir que quelqu'un d'autre parle aussi tout seul devant son ordinateur... Je vous souhaite, David, Sébastien, Angélique, plein de réussite et de bonheur dans votre vie et j'espère sincèrement qu'on ne se perdra pas de vue.

Dans la liste des thésards, viennent ensuite Bo Liu, que je remercie d'être encore fumeur (!!) afin de discuter de tous les sujets – Martin Dubosc, qui lui a arrêté de fumer !!!, merci Martin pour ton franc-parler – Julien Tranchant, merci pour ta gentillesse - Cyril Duquenne et Bassam Abdallah, je vous souhaite bonne chance pour la suite. Un clin d'œil particulier à Thomas Bégou, la gentillesse même, à qui je donne la clef magique du bureau RC014, tu es le bienvenu dans ce bureau de vainqueurs. Je souhaite également plein de succès à Fanny Bailly, merci Fanny pour ta joie de vivre et pour ton amitié.

Enfin, j'aimerais dire un petit mot sur les amis fidèles, toujours présents aux soirées que ce soit "the tournée of the bars of the Nantes", ou la soirée des SIN d'Or, ou pour tout autre simple rendez-vous : ceux que j'ai déjà cités Angélique, Fanny, Grégory, et les autres recrues Marie-Pierre, Gildas et Manue, Pierre, Laëtitia, Nicolas, et Aurélien. Merci pour ces réels moments de détente, de délire et d'oubli de la thèse pour une soirée. J'espère sincèrement qu'on se retrouvera (c'est pas le titre d'une chanson, ça ?)

Un petit mot aussi pour les amis vendéens : Christelle, Sylvain, Manu, Cyrille, Angélique, Céline, et Sidonie. Je vous remercie d'avoir été là, le temps d'une soirée, d'un weekend. C'est un plaisir d'être votre amie.

Enfin, Aurélien, merci. Voilà un long moment maintenant que tu me supportes (et je pèse mes mots) en particulier pendant la phase de rédaction de ce manuscrit. Merci simplement pour tout, merci pour toi.

Je terminerai ces remerciements par ma merveilleuse famille. Merci maman, merci papa, merci mes petits frères Manu et Matthieu. Même si vous ne compreniez pas tout dans mon travail (!!), je vous remercie pour votre soutien moral. C'est grâce à vous si j'ai écrit ces quelques lignes, ces quelques pages.

Principaux Sigles et Abréviations Utilisés

α	Fraction d'ions négatifs : n/n_e
α_i	Polarisabilité
AFM	Atomic Force Microscopy (microscope à force atomique)
ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching (Gravure dépendante du facteur d'aspect)
BARC	Bottom Anti Reflective Coating
Bowing	Défaut observé lors de la gravure de motifs: flancs bombés
CCP	Capacitively coupled plasma (plasma à couplage capacitif)
ECR	Electron Cyclotron Resonance
ϵ_0	Constante diélectrique ou permittivité du vide
ϵ_r ou κ	Constante diélectrique ou permittivité relative du milieu
ϵ_{eff}	Constante diélectrique ou permittivité relative effective d'un ensemble de matériaux
ϵ_{bulk}	Constante diélectrique ou permittivité relative du matériau seul
e	Charge élémentaire
e_{FC}	Epaisseur de la couche fluorocarbonée (nm)
e_{tot}	Epaisseur de la couche totale modifiée (nm)
$F(\epsilon)$	Fonction de distribution en énergie des électrons
FC	Fluorocarbone
FTIR	Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy (Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier)
g	Epaisseur de la gaine (mm)
Γ_e	Flux électronique
Γ_i	Flux ionique (mA/cm ²)
HSQ	Hydrogènesilsesquioxane
ICP	Inductively coupled plasma (plasma à couplage inductif)
k	Coefficient d'extinction : Partie imaginaire du coefficient de réfraction
k_B	Constante de Boltzmann
λ	Libre parcours moyen des photoélectrons à travers un milieu donné Ou longueur d'onde (m)
λ_{De}	Longueur de Debye (m)
Low- κ	Matériau à faible constante diélectrique (à faible permittivité relative)
m/e	Masse/charge
MEB	Microscope Electronique à Balayage
Microtrenching	Défaut observé lors de la gravure de motifs: gravure préférentielle au pied de la tranchée
MSQ	Méthylsilsesquioxane
n	Coefficient de réfraction : Partie réelle du coefficient de réfraction
n_e	Densité électronique (cm ⁻³)
n_-	Densité en ions négatifs(cm ⁻³)
n_i	Densité en ions positifs(cm ⁻³)
Notching	Défaut observé lors de la gravure de motifs
OSG	Organosilicate glass
P	Polarisation
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)
RC	Temps caractéristique du délai d'interconnexion (R : résistance de la ligne métallique, C : capacité parasite entre ces lignes)
r	Rayon des pores (nm)

ρ	Densité (g/cm ³)
rc	Rapport cyclique (T_{ON}/T)
RF	Radio-fréquence
RIE	Reactive Ion Etching
RIE lag	Défaut observé lors de la gravure de motifs: Vitesse de gravure plus élevée pour les facteurs d'aspects élevés
S	Sélectivité de gravure
τ	Taux de dissociation d'une molécule
T_e	Température électronique
T	Période du pulse
T_{OFF}	Temps OFF, temps pendant lequel aucune tension n'est appliquée
T_{ON}	Temps ON, temps pendant lequel une tension de polarisation est appliquée au substrat
u_B	Vitesse de Bohm, ou vitesse acoustique ionique
$V_{norm}=V \times (1-p)$	Vitesse de gravure du matériau SiOCH poreux normalisée par sa porosité p
V_p	Potentiel plasma
V_f	Potentiel flottant
V_g	Vitesse de gravure (nm/min)
V_g/Γ_i	Rendement de gravure (nm ³ /ion)
V_{pol}	Tension de polarisation (V)
V_d	Vitesse de dépôt (nm/min)
Vs	Tension seuil
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de photoélectrons X)

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre 1 : Introduction au sujet : les matériaux low- κ , intégration, gravure en plasma fluorocarboné, gravure en procédé pulsé

I. Intégration des diélectriques en microélectronique	9
I.A. Evolution des circuits intégrés en microélectronique	9
I.B. Le procédé damascène : réalisation des interconnexions	12
I.C. Réduction de la constante diélectrique des isolants	14
C.1. Origine de la constante diélectrique	14
C.2. Les matériaux candidats	15
C.3. Les propriétés requises pour les diélectriques organosiliciés	17
C.4. Quelques solutions	19
II. Mécanismes de gravure	21
II.A. Silicium / Oxyde de silicium	21
II.B. Low- κ	23
III. Plasmas électronégatifs et instabilités	25
III.A. Introduction	25
III.B. Transition Capacitif (E) \rightarrow Inductif (H)	25
III.C. Instabilités	29
IV. Gravure « pulsée ».....	32
IV.A. Source pulsée	32
IV.B. Tension de polarisation pulsée	35
V. But de l'étude	37

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et matériaux de l'étude

I. Réacteur de gravure	41
II. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA)	43
II.A. Principe	43
II.B. Dispositif	44
II.C. Analyse des spectres	44
III. Ellipsométrie	49
III.A. Principe et dispositif	49
III.B. Détermination de modèles	50
III.C. Limites de l'ellipsométrie	51
IV. Spectroscopie d'émission optique	52
IV.A. Dispositif	52
IV.B. Actinométrie	52
IV.C. Validité de l'actinométrie pour les différentes espèces détectées	53
V. Spectrométrie de masse	55
V.A. Description du dispositif	55
V.B. Etude des neutres	56
B.1. Méthode des spectres de fragmentation	56
B.2. Méthode du potentiel d'apparition près du seuil	58
V.C. Etude des ions	60
VI. Sonde de Langmuir	62
VI.A. Principe	62
VI.B. Dispositif expérimental	63
VI.C. Mesures des paramètres électriques du plasma	64
C.1. A partir de la caractéristique I(V)	64
C.2. A partir de la fonction de distribution en énergie des électrons	65
VI.D. Limites de la sonde de Langmuir	67
VI. Présentation des matériaux.....	69

Chapitre 3 : Etude du plasma

I. Sonde plane et mesure du flux d'ions	73
I.A. Dispositif	73
I.B. Plasma électronégatif et sonde plane polarisée en continu	74
I.C. Plasma polymérisant et sonde plane polarisée en RF	75
I.B. Plasma instable et sonde plane résolue en temps	77
II. Instabilités en plasma d'oxygène.....	80
II.A. Présentation des instabilités	80
II.B. Etude des variations des paramètres plasma pendant l'instabilité	81
II.C. Influence de la pression	83
II.D. Influence de la puissance	85
III. Instabilités en plasma fluorocarboné C₂F₆ et CHF₃	86
III.A. Plages d'instabilité	86
III.B. Flux d'ions en plasma de C ₂ F ₆	87
III.C. Gravure et instabilités	90
IV. Caractérisation des plasmas à base de CHF₃, dans nos conditions de gravure.....	93
IV.A. Flux d'ions	93
IV.B. Etude des neutres	94
IV.C. Etude des ions	99
IV.C. Effet de la tension de polarisation sur la concentration relative en fluor	101
V. Conclusion sur les analyses du plasma	102

Chapitre 4 : Etude du procédé « Polarisation pulsée »

I. Influence des paramètres opératoires	105
I.A. Paramètres usuels	105
A.1. Le débit de gaz	105
A.2. La pression de travail	106
A.3. La puissance source	107
I.B. Tension de polarisation PULSÉE	109
B.1. La fréquence de pulse	109
B.2. Le rapport cyclique (rc)	110
 II. Etude de différents matériaux en plasmas de mélange avec polarisation continue ou pulsée	113
II.A. Les matériaux Si et SiO ₂	113
A.1. Plasma CHF ₃ , continu/pulsé	113
A.2. Addition d'argon ou d'hydrogène, continu/pulsé	114
A.2.a. Polarisation continue	114
A.2.b. Polarisation pulsée	116
II.B. SiOCH poreux et SiCH	227
B.1. Plasma CHF ₃ , continu/pulsé	117
B.2. Addition d'argon ou d'hydrogène, continu/pulsé	117
B.2.a. Polarisation continue	117
B.2.b. Polarisation pulsée	119
II.C. SiOCH poreux et SiO ₂	120
C.1. Plasma CHF ₃ , continu/pulsé	120
C.2. Addition d'argon ou d'hydrogène, continu/pulsé	121
II.D. Comparaison SiOCH / SiOCH poreux	122
II.E. Bilan : Avantage du mode pulsé / mode continu	125
 III. Transfert de motifs	127
III.A. Présentation des échantillons et procédure expérimentale	127
III.B. Aspect des motifs après gravure en polarisation continue et pulsée	128
III.C. Vitesse de gravure des motifs	130
III.D. Conclusion sur les transferts de motifs	131

Chapitre 5 : Mécanismes de gravure

I. Modèle de surface – XPS	135
I.A. Principe, méthode et validité des calculs en XPS	135
A.1. Modèle de surface – Etat de l’art	135
A.2. Calcul d’épaisseur de couche modifiée pendant la gravure	137
A.2.a. Epaisseur de la couche totale modifiée	137
A.2.b. Epaisseur de la couche fluorocarbonée	140
A.2.c. Intensité des composantes CF_x	142
A.3. Composition de la couche fluorocarbonée	144
A.3.a. Calcul du rapport F/C	144
A.3.b. Calcul de la proportion de fluor dans la couche fluorocarbonée par rapport au fluor total	144
I.B. Epaisseur modifiée pendant la gravure	146
B.1. Polarisation continue	146
B.2. Polarisation pulsée	149
I.C. Composition de la couche fluorocarbonée	150
C.1. Rapport F/C de la couche fluorocarbonée	150
C.2. Proportion de fluor dans la couche FC par rapport au fluor total et intensité des composantes CF_x	152
I.D. Modèle de surface pour les matériaux Si, SiCH, SiO ₂ , SiOCH après gravure en plasma de CHF ₃ pur, ou additionné d’argon ou d’hydrogène avec une polarisation pulsée	154
I.E. Analyses et modèle de surface pour le matériau SiOCH poreux	156
E.1. Comparaison entre les vitesses de gravure des matériaux poreux et dense	156
E.2. Etude qualitative de la surface de SiOCH poreux en fonction du plasma de gravure et de la tension de polarisation	157
E.3. Analyse XPS angulaire	160
E.4. Modèle de surface du matériau SiOCH poreux	164
II. Mécanismes de gravure	165
II.A. Mécanismes de gravure en polarisation continue	165
A.1. Influence du plasma et de la surface des matériaux sur les vitesses de gravure	165
A.2. Corrélation entre épaisseur du film fluorocarboné, fluor, et vitesse de gravure	168
II.B. Gravure en polarisation pulsée	170
B.1. Vitesses de gravure en polarisation pulsée normalisées par le rapport cyclique	170
B.2. SiOCH poreux	172
B.3. Relation entre la vitesse de gravure en polarisation pulsée, en polarisation continue, et le rapport cyclique	174

III. Modélisation des vitesses de gravure en polarisation pulsée.....	176
III.A. Développement du modèle	176
III.B. Comparaison modèle / expérimentation	179
III.C. Conclusion sur le modèle de gravure en polarisation pulsée	191
 Conclusion générale	 195
Références	201
Annexe	217

Introduction générale

Grâce à la miniaturisation des composants, et l'augmentation des performances des microprocesseurs, l'informatique s'est définitivement installée dans notre quotidien. En 1965, Gordon Moore prédit que le nombre de circuits intégrés sur silicium doublerait tous les 18 mois. Cette loi, qui n'a toujours pas été mise à défaut, est le cadre d'une véritable course à la performance qui nécessite un développement continu de nouveaux matériaux et des procédés de fabrication pour la microélectronique.

La miniaturisation des composants nécessite donc une amélioration des technologies utilisées pour leur réalisation. Toutes les étapes technologiques sont à développer, en particulier les étapes clefs que sont le dépôt et la gravure des différents matériaux utilisés. Aussi, de nouveaux schémas d'intégration sont développés. Pour augmenter les performances d'un microprocesseur, les interconnexions réalisées auparavant en aluminium et oxyde de silicium, ont cédé leur place à des interconnexions en cuivre et diélectrique à faible permittivité. En effet, la diminution de la taille des transistors et donc des interconnexions conduit de façon néfaste à l'augmentation du temps de propagation des signaux. Ce temps de retard (RC) est lié à la résistivité des lignes métalliques (R), et à la capacité parasite entre ces lignes (C). Ainsi, le cuivre, dont la résistivité est plus faible que celle de l'aluminium, a remplacé ce dernier (1998). Pour réduire la capacité parasite entre les lignes métalliques, le diélectrique doit présenter une plus faible constante diélectrique. Les interconnexions sont réalisées selon le schéma dual damascène, dans lequel la gravure du diélectrique précède l'étape de dépôt du cuivre. Cette étude s'intéresse à la gravure de matériaux diélectriques à faible constante diélectrique, ou low- κ , que sont les matériaux de type SiOCH poreux ou non poreux.

Pour la gravure des matériaux diélectriques, les procédés plasma sont incontournables. A partir des années 1990, les sources capacitatives basse densité ont été remplacées par des sources de plus haute densité : gravure ionique réactive avec confinement magnétique (MERIE), source à couplage inductif (ICP) ... Ces dernières sources, ICP, délivrent des flux d'espèces neutres et ioniques importants à basse pression (5 mTorr - 20 mTorr, 0,6 Pa - 2,6 Pa) et permettent notamment le contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions. Pour l'intégration des matériaux à faible constante diélectrique SiOCH, le procédé de gravure, entre autres, doit être optimisé afin d'obtenir une vitesse de gravure élevée associée d'une part à une bonne sélectivité de gravure par rapport au masque et autres couches, et d'autre part à une bonne anisotropie de gravure. De plus, l'étape de gravure ne doit pas modifier considérablement la constante diélectrique du matériau. Cependant, l'ajustement des différents paramètres de contrôle de la gravure par plasma (Puissance source, Pression, Tension de polarisation, Chimie du plasma) n'est pas toujours suffisant pour atteindre ces objectifs. Aussi, nous avons développé un nouveau paramètre de contrôle de la gravure : la tension de polarisation appliquée au substrat est PULSEE avec une fonction créneau. Pulser la tension de polarisation équivaut à pulser l'énergie des ions bombardant le substrat à graver. Des phases de faible et de fort bombardement ionique (entre quelques eV et 100 eV par exemple) sont alors alternées. Ce procédé permet de favoriser soit la gravure du matériau (à fort bombardement), soit le dépôt fluorocarboné à sa surface (à faible bombardement). En effet, la gravure des matériaux diélectriques à base de silicium est réalisée en plasma fluorocarboné. Ces plasmas fluorocarbonés ont la propriété de former à la fois des espèces actives qui participent à la gravure et des espèces polymérisantes. Aussi, en pulsant l'énergie des ions, des phases de dépôt fluorocarboné sont alternées avec des phases de gravure du matériau. Le contrôle de l'énergie des ions et des paramètres de pulse, que sont la fréquence et le rapport cyclique ($rc=T_{ON}/T$), influence alors la gravure du matériau.

Le travail présenté dans ce manuscrit repose sur les objectifs suivants : Développer et comprendre la gravure du matériau SiOCH poreux en plasma ICP avec une tension de polarisation pulsée, et améliorer sa sélectivité de gravure vis à vis du masque dur SiO₂, et de la couche d'arrêt de gravure SiCH. La gravure est réalisée en plasma de CHF₃, CHF₃/Ar, ou CHF₃/H₂ à 1500 W et basse pression 5 mTorr. La tension de polarisation appliquée au substrat varie de 0 V à - 400 V, elle est appliquée de façon continue ou pulsée de 1 Hz à 10 kHz, avec des rapports cycliques de 0,25 à 0,75. Pour comprendre l'influence du procédé de gravure en polarisation pulsée sur la gravure de SiOCH poreux, SiO₂ et SiCH, les matériaux SiOCH dense et Si ont également été étudiés. Par ailleurs, le procédé de gravure en polarisation pulsée est comparé au procédé classique continu, afin de faire clairement ressortir l'influence d'un tel procédé sur la gravure des matériaux. Une meilleure compréhension des mécanismes de gravure de SiOCH poreux principalement, mais également de SiOCH dense, SiO₂, SiCH, et Si, en polarisation continue et pulsée est recherchée.

Dans le premier chapitre, l'intégration des matériaux diélectriques en microélectronique comme isolant intermétallique est décrite. Les défis concernant l'introduction des matériaux à faible constante diélectrique, low- κ , sont développés. Nous décrivons ensuite succinctement la gravure des matériaux SiO₂, Si et low- κ . Les matériaux organosiliciés, ainsi que SiO₂, sont gravés en plasma fluorocarboné. Ces plasmas sont électronégatifs et peuvent par conséquent être instables dans une certaine gamme de pression et puissance. La densité électronique, la température électronique, le flux d'ions varient dans ce régime de fonctionnement. Les causes de ce phénomène d'instabilités sont donc décrites. Enfin, nous présentons l'état de l'art concernant la gravure en procédé pulsé, lorsque la puissance source est pulsée tout d'abord, puis lorsque la tension de polarisation est pulsée.

Le deuxième chapitre concerne la description du dispositif expérimental. Le réacteur ICP de gravure est, tout d'abord, présenté. Ensuite, les techniques d'analyses des surfaces des matériaux sont décrites : l'XPS pour la caractérisation des liaisons chimiques des surfaces des matériaux après gravure, et l'ellipsométrie spectroscopique pour la mesure des vitesses de gravure. Les diagnostics d'analyse du plasma sont ensuite développés : la spectrométrie de masse et la spectroscopie d'émission optique pour la détection des espèces radicalaires et/ou ioniques présentes dans les plasmas de gravure, la sonde cylindrique et la sonde plane pour l'obtention des paramètres électriques du plasma (densité électronique, température électronique, flux d'ions). En particulier, nous détaillons plus précisément le diagnostic de sonde plane, développé au cours de cette étude. Les matériaux étudiés dans ce travail sont finalement décrits.

Dans le troisième chapitre, nous développons les analyses du plasma. Tout d'abord, les instabilités observées en plasma d'oxygène, puis en plasma fluorocarboné sont analysées. En particulier, nous montrons que les variations du flux d'ions, dans un régime de fonctionnement instable, influencent les vitesses de gravure des matériaux. L'étude des instabilités est donc indispensable pour une meilleure compréhension des procédés de gravure. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous détaillons les caractéristiques des plasmas de gravure étudiés dans la suite de ce travail. Le flux d'ions, les espèces ioniques et radicalaires sont mesurés en plasma de CHF₃ pur, ou additionné d'argon ou d'hydrogène.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la polarisation pulsée sur la vitesse de gravure des matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, SiOCH poreux en CHF₃, CHF₃/Ar, et CHF₃/H₂. Les sélectivités de gravure entre ces différents matériaux sont présentées. En particulier, de fortes sélectivités de gravure entre SiOCH poreux et SiCH ou SiO₂ peuvent être obtenues en

pulsant la tension de polarisation. Quelques gravures de motifs montrent que le procédé « polarisation pulsée » est applicable en microélectronique.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est dédié à une meilleure compréhension des mécanismes de gravure des matériaux, en polarisation continue et pulsée et à une meilleure compréhension du procédé de gravure en polarisation pulsée. Les analyses XPS permettent de définir le modèle de surface de chaque matériau pendant la gravure. Une comparaison entre les analyses de surface, les analyses du plasma, et les vitesses de gravure conduit à préciser les mécanismes de gravure des matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, et SiOCH poreux. En particulier, nous constatons que les mécanismes de gravure en polarisation pulsée sont similaires à ceux en polarisation continue. Aussi, pour comprendre les différences entre ces deux procédés, une modélisation des vitesses de gravure en polarisation pulsée est proposée. Ce modèle simple nous permet en particulier de comprendre le décalage du seuil en énergie pour lequel la vitesse de gravure est nulle, observé lorsque la tension de polarisation est pulsée.

Chapitre I

Introduction au sujet :

les matériaux low-K,

intégration,

gravure en plasma fluorocarboné,

gravure en procédé pulsé

Depuis 1948, avec la réalisation du premier transistor, l'électronique puis la microélectronique n'ont cessé de progresser. Les circuits intégrés regroupent de plus en plus de transistors (550 millions / puce, en 2004) et sont de plus en plus rapides. Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps l'intégration des matériaux isolants en microélectronique. De nombreux défis sont à relever, notamment concernant la gravure de ces diélectriques. Afin d'améliorer le procédé de gravure, une meilleure compréhension des mécanismes de gravure est nécessaire. C'est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Les diélectriques utilisés étant généralement à base de SiO_2 ou de matériaux organosiliciés, la gravure est réalisée en plasma fluorocarboné, électronégatif. Dans de tels plasmas, des instabilités en terme notamment de densité électronique, flux ionique sont observées. Ces variations peuvent perturber la gravure des matériaux. Aussi, nous décrirons quelques caractéristiques des plasmas électronégatifs, et des instabilités dans la troisième partie de ce chapitre. Enfin, de nouveaux procédés de gravure dits « pulsés » sont proposés dans la dernière partie.

I. Intégration des diélectriques en microélectronique

La diminution continue de la taille des composants microélectroniques et l'augmentation de leur performance impliquent des défis permanents pour leur intégration. Aussi, nous présenterons tout d'abord l'évolution des circuits intégrés en microélectronique. Puis, nous décrirons le procédé damascène utilisé pour la réalisation des interconnexions. Enfin, nous développerons les besoins quant aux diélectriques employés en microélectronique.

I. A. Evolution des circuits intégrés en microélectronique

Un circuit intégré est composé d'une partie active à sa base, les transistors, interconnectés entre eux par des lignes métalliques séparées par des isolants. Les interconnexions sont disposées sur plusieurs couches horizontales (cf. photo 1, figure 1). Ces niveaux sont connectés entre eux par des contacts métalliques appelés vias ou trous de contacts.

La différence de taille entre le premier niveau et les niveaux supérieurs est frappante. Ces connexions hiérarchisées sont regroupées en trois catégories : les interconnexions locales connectant les transistors entre eux, les interconnexions intermédiaires (niveaux 4 à 8) reliant les blocs, et les interconnexions globales (> niveau 8) concernant les lignes d'alimentation, ou d'horloge. Les longueurs d'interconnexions augmentent vers les niveaux supérieurs.

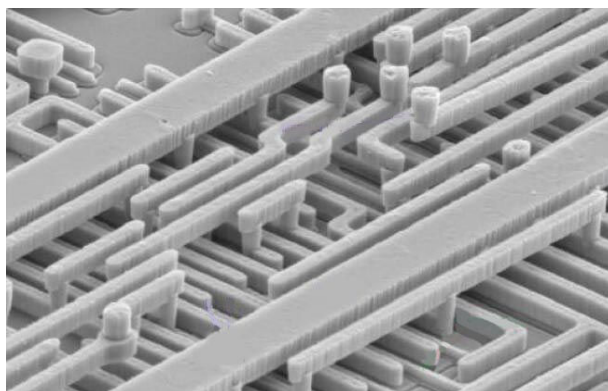


photo 1 : Interconnexions sur circuit intégré (source IBM). Les diélectriques ont été retirés afin de mieux voir la complexité des interconnexions

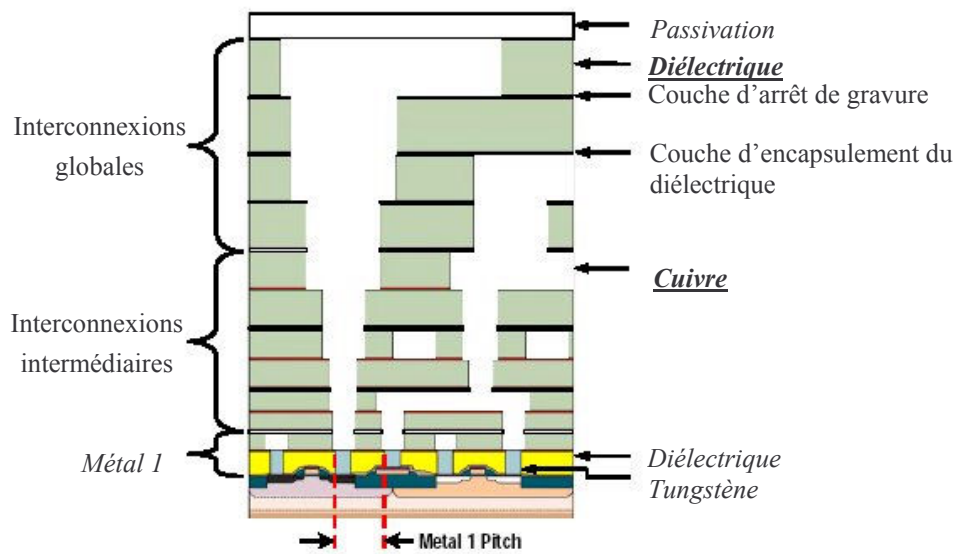


figure 1 : Schéma en coupe des interconnexions dans un circuit intégré

L'augmentation des performances des circuits électroniques demande une intégration de plus en plus importante du nombre de fonctions, et donc de transistors et une augmentation de la vitesse d'exécution (fréquence d'horloge). La loi de Moore, loi empirique, prévoit une augmentation exponentielle de la densité des circuits électroniques : la densité double tous les 18 mois. En effet, les dispositifs élémentaires sont de plus en plus petits. Le tableau 1 présente quelques paramètres significatifs des interconnexions pour les prochaines décennies. Pour relier ces composants, les longueurs des interconnexions augmentent considérablement. En 2005, la longueur des interconnexions est d'environ 688 m.cm⁻² répartie en dix niveaux métalliques reliant près de 553 millions de transistors par puce pour la technologie 90 nm. Les générations technologiques sont identifiées par la largeur du canal des transistors, dont la réduction constitue un paramètre clef de l'évolution des performances.

tableau 1 : Evolution des circuits intégrés [ITRS 2005]

Année de production	2004	2007	2010	2013	2016
Génération (nm)	90	65	45	32	22
Longueur de grille (nm)	37	25	18	13	9
Nombre de niveaux métalliques	10	11	12	13	13
Longueur d'interconnexion (m/cm ²)	688	1439	2222	3125	4545
Délai RC (ps) d'interconnexion pour une ligne intermédiaire	139	437	984	1596	2982
Délai intrinsèque τ d'un transistor haute performance NMOS (ps) $\tau = C_{grille} * V_{dd} / I_{sat}$	0,95	0,64	0,40	0,25	0,15
ϵ_{eff} du diélectrique (diélectrique+couche d'arrêt)	3,1	2,7-3,0	2,5-2,8	2,1-2,4	1,9-2,2
$\epsilon_r = \epsilon_{bulk}$ du diélectrique	$\leq 2,7$	$\leq 2,4$	$\leq 2,2$	$\leq 2,0$	$\leq 1,8$

L'un des problèmes majeurs à résoudre pour continuer à augmenter les performances des circuits est l'acheminement des signaux. En effet, diminuer continuellement les dimensions des circuits intégrés implique aujourd'hui que la vitesse de propagation au niveau des interconnexions devient le facteur limitant de la performance des circuits intégrés (cf. figure 2). Un modèle électrique simplifié des interconnexions est un circuit résistance/condensateur (RC) en parallèle, où R est la résistance du métal, et C le condensateur formé par deux lignes métalliques isolées par un diélectrique. La constante de temps est le produit $R \times C$. Aussi, pour diminuer ce délai, deux solutions principales sont envisagées :

↳ Diminuer la résistance R : en 1998 à la génération 180 nm, les interconnexions en cuivre ont été introduites en remplacement de l'aluminium. La résistivité du cuivre ($1,67 \mu\Omega.cm$) est environ 40% plus faible que celle de l'aluminium ($2,65 \mu\Omega.cm$). De plus, le cuivre possède une meilleure tenue à l'électromigration. Ce phénomène représente le transport du métal lors du passage d'un courant. L'électromigration peut créer des trous ou des excroissances dans les métaux.

↳ Diminuer la capacité C : la réduction de la capacité $C = \frac{\epsilon_o \epsilon_r S}{d}$ est toujours un objectif majeur (ϵ_o : permittivité du vide, ϵ_r : permittivité relative du diélectrique, d la largeur entre les lignes, S la surface du condensateur). Pour diminuer la capacité, une solution est de réduire la constante diélectrique ϵ_r du diélectrique. Le diélectrique standard d'interconnexion, SiO_2 ($\epsilon_r \sim 4,1$), est remplacé par des matériaux siloxanes fluorés FSG (fluorinated silica glass, $\epsilon_r = 3,7$) au milieu des années 1990. Puis, les fabricants de circuits intégrés ont introduit les matériaux denses $SiOCH$ ($\epsilon_r = 2,7-3,0$) au début des années 2000. Ces matériaux de faible constante diélectrique (ou permittivité relative), ϵ_r ou κ , appelés low- κ font l'objet de cette étude, ainsi que les matériaux poreux de la même famille.

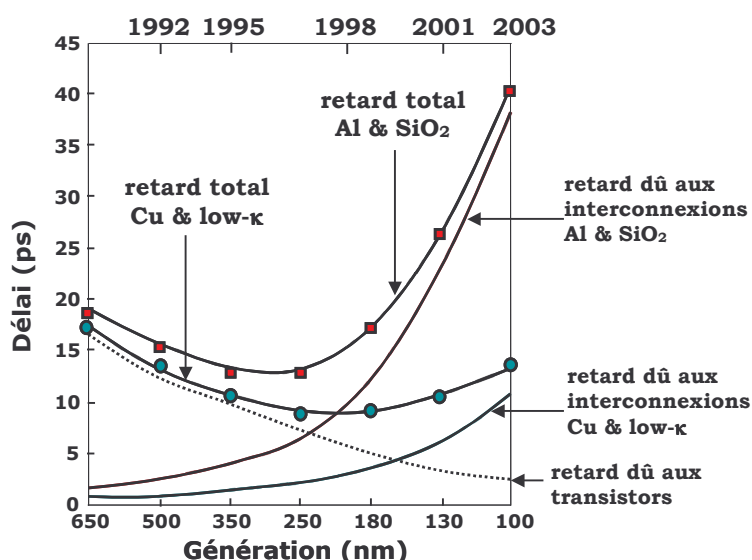


figure 2 : Retard du temps de commutation dû aux interconnexions et le retard dû au basculement des transistors, en fonction de la génération considérée pour une architecture de circuit donnée.

I. B. Le procédé damascène : réalisation des interconnexions

L'utilisation de cuivre, comme niveau métallique, en remplacement de l'aluminium implique une modification du procédé de dépôt et gravure des couches métalliques et diélectriques. En effet, contrairement à l'aluminium qui se grave à température ambiante, le cuivre est extrêmement difficile à graver. Après l'utilisation du procédé simple damascène en industrie microélectronique, le procédé dual-damascène optimise le nombre d'étapes nécessaires à la réalisation d'un composant. Ce procédé comprend la gravure de tranchées et de trous dans le matériau diélectrique qui sont ensuite simultanément remplis par du cuivre pour former le réseau d'interconnexions.

Le procédé dual-damascène peut être auto-aligné (*self-aligned*), 'trous en premiers' (*via-first*), 'tranchées en premier' (*trench-first*), ou à double masque dur. Ces différents schémas posent différents défis de gravure mais se terminent tous par la même structure. Le schéma *via-first* [Kropewnicki01], préféré au schéma *trench-first*, est présenté sur la figure 3. Les dépôts successifs de différentes couches précèdent les étapes de gravure : une couche isolante sur le niveau d'interconnexion précédent (couche d'arrêt 1), une couche diélectrique, une seconde couche isolante (couche d'arrêt 2), une couche diélectrique, un masque dur. Une résine photosensible est alors déposée et insolée par lumière UV. La photolithographie du trou (pour l'approche *via-first*) ou de la tranchée (pour l'approche *trench-first*) est réalisée.

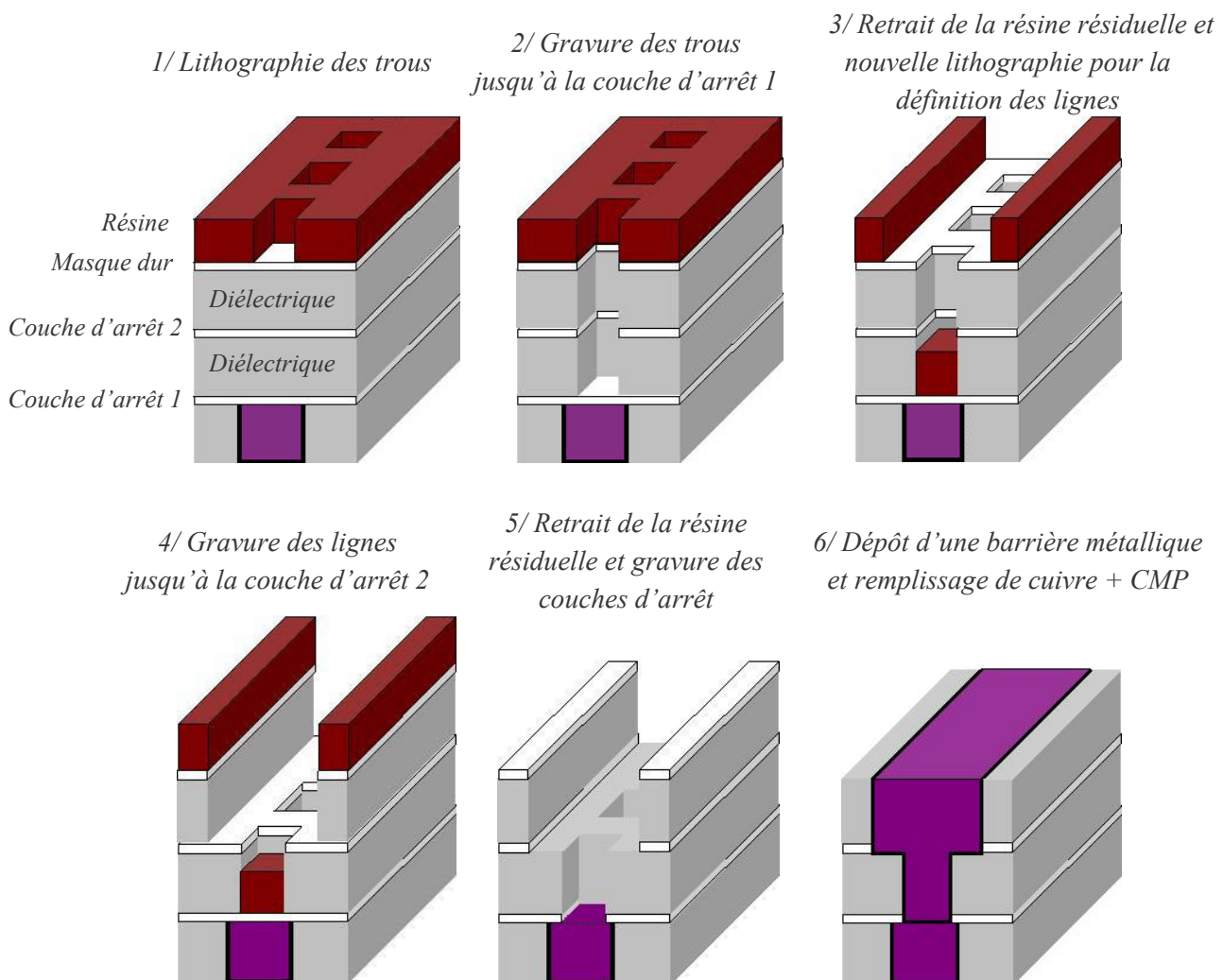


figure 3 : Architecture du procédé dual-damascène, approche *via-first*

Schématiquement, les différents procédés dual-damascène se présente comme suit :

Dans le procédé *via-first* (cf. figure 3), les deux couches diélectriques sont gravées jusqu'à la couche d'arrêt 1. La résine enlevée, une seconde étape de photolithographie définit la tranchée. La première couche de diélectrique est alors gravée pour former la ligne. La résine est retirée, la couche d'arrêt est ouverte pour atteindre le cuivre.

Dans le procédé *trench-first*, le masque dur et le diélectrique définissant la ligne sont gravés jusqu'à la couche d'arrêt 2. La résine enlevée, une seconde étape de photolithographie définit le trou. La gravure du diélectrique s'effectue alors jusqu'à la couche d'arrêt 1. La résine est enlevée, la couche d'arrêt est ouverte pour atteindre le cuivre du niveau inférieur.

Dans le procédé dit *auto-aligné*, les tranchées et les trous sont gravés lors de la même opération de gravure. Entre les deux couches diélectriques, la couche d'arrêt de gravure 2 a été précédemment gravée, avant le dépôt de la seconde couche diélectrique, pour définir les trous.

Dans le procédé *double masque dur*, deux masques durs (2 au dessus de 1) de matériaux différents sont présents au-dessus du diélectrique. Une photolithographie définissant le trou est réalisée, suivie de la gravure du masque dur 2. Après retrait de la résine, une seconde étape de photolithographie définit la tranchée. Après gravure des masques durs (masque 1 pour la tranchée et masque 2 pour le trou), le via est transféré dans la première couche diélectrique jusqu'à la couche d'arrêt 2. Le masque dur 2 et la couche d'arrêt 2 sont alors gravés. Enfin, les deux couches diélectriques puis les couches barrières sont gravées.

Enfin, après ces étapes de gravure du diélectrique, une barrière métallique est déposée au fond et sur les flancs des motifs pour limiter la diffusion du cuivre. Le cuivre est ensuite déposé électrolytiquement, avant d'être poli par polissage mécano-chimique (CMP).

Outre le diélectrique et le métal, d'autres films sont nécessaires, tels que :

- ↳ le BARC (bottom anti-reflective coating) évite la formation d'images interférentielles dans la résine lors de son insolation (photolithographie), en absorbant la lumière traversant la résine.
- ↳ les barrières métalliques (TiN, TaN) d'anti-diffusion, déposées avant l'étape de métallisation au fond des vias, des lignes, et sur les flancs des motifs, empêchent le cuivre de diffuser dans le diélectrique. Leur résistivité étant beaucoup plus forte que celle du cuivre, déposer l'épaisseur la plus faible possible est requise.
- ↳ les couches d'arrêt de gravure (SiN, SiC, SiCN), déposées après l'étape de polissage mécano-chimique du cuivre et avant le dépôt de diélectrique, permettent "d'arrêter" la gravure du diélectrique (si elle est sélective), ces couches évitent également la diffusion du cuivre vers les niveaux supérieurs.

Plusieurs défauts apparaissent après gravure des structures dual-damascène. Trois profils de vias sont observés : '*bowed*' (le plus grand diamètre est au milieu du trou), '*tapered*' (le plus grand diamètre est en haut du trou suivi d'une pente uniforme vers un plus faible diamètre au fond), et vertical. Le trou et la tranchée peuvent subir du '*faceting*' (gravure préférentielle de l'arête en haut du motif), de l'*'oxide ridge*' (présence d'une arête non gravée près du trou après gravure de la tranchée) peut apparaître [Jiang01].

I. C. Réduction de la constante diélectrique des isolants

C. 1. Origine de la constante diélectrique

La polarisation d'un matériau est une mesure de sa capacité à répondre à un champ électrique et à acquérir un moment électrique dipolaire. Ce moment dipolaire peut être permanent ou induit par un champ électrique. S'il est induit par un champ électrique, ce moment peut être le résultat d'une polarisation électronique et d'une polarisation ionique. La polarisation électronique décrit le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau de la molécule sous l'effet d'un champ électrique. Par distorsion, le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec la position du noyau, créant ainsi un moment dipolaire électrique. La polarisation ionique est un déplacement relatif entre des ions de charge opposée dans un cristal ionique. Les noyaux se déplacent, les liaisons s'étirent ou se resserrent, créant un moment dipolaire. Une molécule polaire possède un moment dipolaire permanent, celui-ci résulte de charges partielles sur les atomes d'une molécule provenant des différences d'électronégativité des atomes. Les moments dipolaires de ces molécules polaires sont influencés par un champ électrique extérieur. Quelques polarisabilités électroniques, électronégativités, moments dipolaires et énergies de liaisons sont classés dans les tableau 2 et tableau 3.

tableau 2 : Polarisation électronique et électronégativité de quelques atomes

Atome	Polarisabilité électronique (\AA^3)	électronégativité
H	0,667	2,1
C	1,76	2,5
O	0,802	3,5
F	0,557	4,0
Si	5,38	1,8

tableau 3 : Moments dipolaires et énergie de différentes liaisons usuelles

liaison	Moment dipolaire (D)	Energie de liaison (eV)
C-H	1,46	4,30
C-C	0	3,60
C-O	0,74	3,64
C-F	1,41	5,03
O-H	1,66	4,77
Si-H	0,12	3,05
Si-C	1,70	3,17
Si-O	3,10	4,77
Si-F	4,14	6,07

La polarisation d'un milieu dépend de ces trois contributions et s'écrit : $\vec{P} = N \cdot \left(\alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \cdot \vec{E}^*$, avec α_e la polarisabilité électronique, α_i la polarisabilité ionique, μ la polarisabilité d'orientation, k_B la constante de Boltzmann, T la température, le terme $\frac{\mu^2}{3k_B T}$ représentant la moyenne thermique des moments dipolaires permanents, E^* le champ électrique local, N la densité de molécules (m^{-3}). De plus, pour des milieux linéaires, le vecteur polarisation est relié au champ électrique E^* par la constante diélectrique, $\epsilon (= \epsilon_o \epsilon_r)$, avec ϵ_o la constante diélectrique du vide ($\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$). Ainsi, pour diminuer ϵ_r , il faut diminuer le nombre de molécules polaires, le nombre de liaisons ioniques, le nombre d'électrons (en introduisant des éléments plus légers), ou diminuer la densité du matériau.

La constante diélectrique ou permittivité relative est désignée par κ ou ε_r , selon les domaines de recherche, avec $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 = \kappa \varepsilon_0$. Cette constante diélectrique peut s'exprimer en fonction de l'indice de réfraction du matériau par $\varepsilon_r = n^2 + k^2$, n étant la partie réelle et k la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

Chaque cause de polarisation est active dans une gamme de fréquence. Instantanément, la polarisation électronique suit les variations du champ électrique. La polarisation ionique ne répond pas aussi vite, car elle implique un déplacement des ions. Ces deux polarisations sont sujettes à des forces de contre-réactions, qui donnent lieu à des fréquences de résonance. Aux faibles fréquences, les trois polarisations contribuent à la partie réelle de la constante diélectrique. La fréquence maximale suivie par la polarisation d'orientation est de l'ordre de 10^9 Hz. Au-delà, seules les polarisations ioniques et électroniques influencent la constante diélectrique, jusqu'à la fréquence de résonance ionique pour la première, environ 10^{13} Hz, et jusqu'à la fréquence de résonance électronique pour la seconde, environ 10^{15} Hz (au-dessus de la fréquence de la lumière visible). Au-delà des fréquences optiques, $n = \sqrt{\varepsilon_r}$. L'expression de la partie réelle de l'indice de réfraction est plus complexe pour des fréquences inférieures, la formule de Lorenz-Lorentz définit n en fonction de la polarisabilité.

La partie imaginaire k de l'indice de réfraction est responsable de la dissipation d'énergie dans le diélectrique. La polarisation d'orientation entraîne des dissipations de chaleur dans une gamme de fréquence susceptible d'être utilisée en microélectronique, ainsi pour les diélectriques low- κ , les matériaux candidats ne devront pas posséder de molécules polaires.

C. 2. Les matériaux candidats

L'oxyde de silicium, diélectrique de choix pour les technologies de 2 à $0,25 \mu\text{m}$, a une constante diélectrique d'environ 4,1. Deux voies sont possibles pour réduire la constante diélectrique : diminuer la polarisabilité des liaisons, en remplaçant la liaison Si-O par des liaisons Si-F, Si-C, C-C, C-H, et diminuer le nombre de dipôles, c'est à dire diminuer la densité. Une combinaison des deux méthodes permet d'obtenir de plus faibles valeurs de constantes diélectriques [Kim01].

Les matériaux low- κ [Maier01][Maex03] peuvent être classés en deux groupes : les matériaux ne contenant pas de silicium (polymère organique), et les matériaux en contenant (ou plus précisément contenant les liaisons Si-O), ces derniers se répartissant en sous-groupes siloxane et silsesquioxane, la différence provenant de la structure de leur maille élémentaire (cf. figure 4).

- Les matériaux siloxanes ont une maille tétraédrique, chaque silicium est lié à quatre atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène à deux atomes de silicium. Ces matériaux sont denses, stables chimiquement et thermiquement. Leur constante diélectrique ($\varepsilon_r \sim 4$) est réduite lorsque les atomes d'oxygène sont remplacés par F (produisant des FSG, fluorinated silica glass), C, ou CH_3 . L'addition de CH_3 introduit des liaisons moins polaires mais aussi crée un volume libre supplémentaire.

Exemple : Accuglass $\varepsilon_r=3,8-3,2$, HOSP: hybrido-organo-siloxane polymer $\varepsilon_r=2,6$ (Honeywell)

- Les matériaux silsesquioxanes, $(R-SiO_{3/2})_n$: chaque atome de silicium est lié à trois atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène à deux atomes de silicium. Différentes structures amorphes, en cage (3D), en échelle (2D) existent. Leur cage crée un volume libre en son centre, diminuant la densité du matériau et donc diminuant sa constante diélectrique. Les cages peuvent être connectées entre elles par des atomes d'oxygène ou des groupements CH_2 , alors que d'autres coins de la cage se terminent par un groupement R. Lorsque $R=H$, un hydrogéné silsesquioxane (HSQ, $\epsilon_r = 2,8 - 3$) est obtenu. Lorsque $R=CH_3$, un méthyl silsesquioxane (MSQ, $\epsilon_r = 2,6 - 2,8$) est obtenu. Les matériaux MSQ ont une plus faible constante diélectrique que les matériaux HSQ dû à la plus faible polarisabilité des liaisons $Si-CH_3$ comparé à $Si-H$. Ces cages sont métastables et ont tendance à se décomposer en structure tétraédrique à haute température.

Exemple : Flowable Oxide FOx, HSQ, $\epsilon_r = 2,9$ (Dow Corning) et LKD, MSQ, $\epsilon_r = 2,7$ à $2,0$ (JSR).

- Les polymères organiques ont de très faibles polarisabilités, il en résulte des valeurs de constantes diélectriques autour de 2 pour des matériaux sans porosité. Cependant, leurs faibles stabilités mécanique et thermique en font des matériaux peu compatibles avec la technologie existante des semiconducteurs.

Exemple : Benzocyclobutène (BCB, de Dow Chemical), un arylène fluoré (FLARE, de Honeywell), des perfluorocyclobutane (PFCB), des poly-arylène, polyimides, parylène, et polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le SiLK aromatique est le premier candidat parmi les polymères organiques.

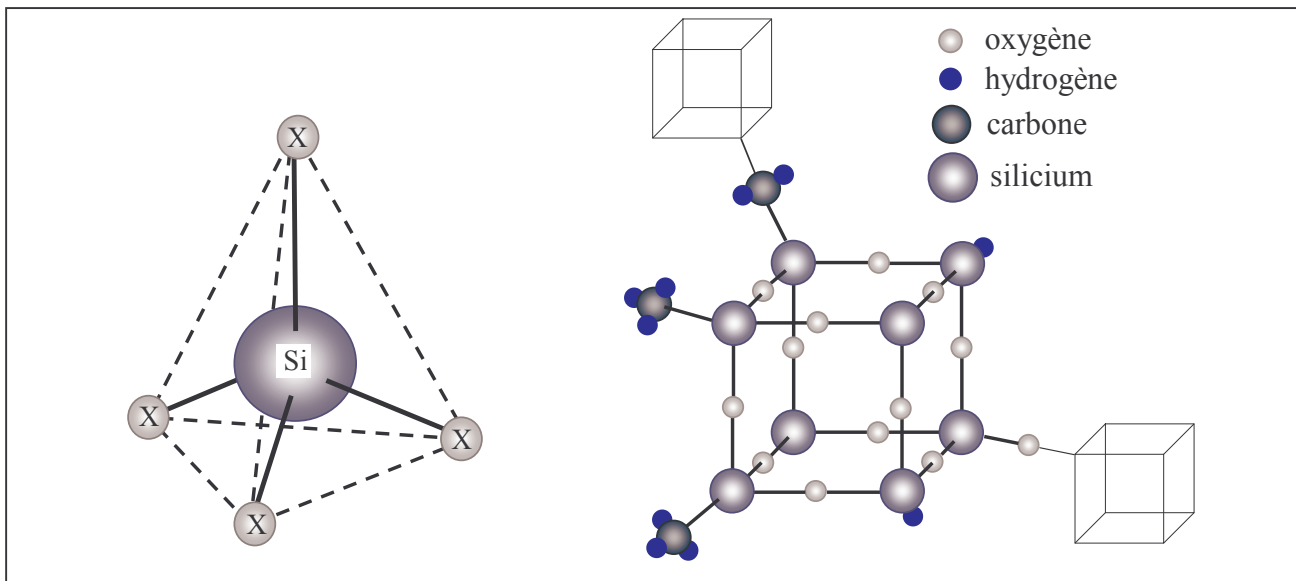


figure 4 : Représentation schématique d'un siloxane tétraédrique (à gauche) $X=F, O$ ou CH_3 , et d'un silsesquioxane (à droite)

Cette classification n'est pas exhaustive. D'autres classifications regroupent les low- κ en oxydes dopés au fluor (FSG, fluorinated silicon glass, $\epsilon_r \sim 3.5$), à l'hydrogène (HSQ), au carbone (MSQ, HOSP), en matériaux organiques, en matériaux fortement fluorés (parylène, PTFE), et matériaux poreux. Le tableau 4 présente différents low- κ commercialisés.

- Rôle de la porosité

Introduire une porosité dans les diélectriques organiques ou non-organiques abaisse la constante diélectrique (constante diélectrique de l'air : $\epsilon_r = 1$). Pour obtenir une constante diélectrique $\epsilon_r < 2$, il faut 50% de vide pour SiO_2 , alors qu'il en faut seulement 30% pour un matériau silsesquioxane.

Exemple : aérogel (95 à 99% de porosité), xérogel (50 à 90% de porosité), SiOCH poreux

Les low- κ sont principalement déposés par deux méthodes : étalement par centrifugation (*spin-on*), et dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté ou non par plasma (PECVD) [Grill03]. Les premiers peuvent être poreux par constitution ou par soustraction, c'est à dire par ajout d'un agent porogène qui est enlevé lors d'un recuit. Les films CVD ou PECVD (CVD assisté par plasma) sont poreux principalement par constitution. Des approches PECVD avec un matériau porogène sont également développées [Favennec04].

tableau 4 : Classification de matériaux low- κ . En gras, sont indiqués les matériaux étudiés dans ce travail.

ϵ_r	Polymères organiques	Silsesquioxane	Siloxane
$\epsilon_r \sim 4,2$			SiO_2
$3,0 < \epsilon_r < 4,0$		FOXTM (Dow Corning)	Siloxane fluoré SiOF
$2,4 < \epsilon_r < 3$	FLARE TM (Honeywell) BCB SiLK TM (Dow Chemical)	HOSP TM (Honeywell) Black Diamond BD-1TM (Applied Materials)	Aurora TM (ASM) Coral TM (Novellus) Z3MS TM (Dow Corning)
$2,0 < \epsilon_r < 2,4$	Porous SiLK TM (Dow Chemical) PTFE	IPS TM (CCIC) LKDTM (JSR) XLK TM (Dow Corning) Zirkon TM (Shipley)	Orion TM (Trikon) Nanoglass TM (Honeywell)
$\epsilon_r < 2$			Aérogel Xérogel

C. 3. Les propriétés requises pour les diélectriques organosiliciés

D'un point de vue électrique, le matériaux low- κ doit posséder une faible constante diélectrique, un fort champ de claquage ($> 2 \text{ MV/cm}$), et doit présenter de faibles courants de fuite ($< \text{quelques nA/cm}^2$). Des propriétés autres qu'électriques sont également requises : hydrophobie, stabilité mécanique, stabilité thermique, stabilité chimique et physique sous les conditions de procédés microélectroniques et compatibilité avec les autres matériaux [Mosig02] [Maex03] [Fayolle03]. Notons que le remplacement des liaisons Si-O en Si-CH₃ et l'introduction de pores dans les matériaux low- κ résultent dans des plus faibles dureté, et stabilité thermique.

↳ Hydrophobe : L'eau possède des liaisons O-H très polaires. Si le low- κ incorpore même une très faible quantité d'eau (présent dans l'air), sa constante diélectrique sera sérieusement endommagée. Particulièrement, ce problème s'aggrave pour les matériaux poreux. L'introduction

de liaison Si-H ou Si-CH₃ augmente l'hydrophobie. Les polymères organiques sans oxygène sont généralement hydrophobes.

↳ Stabilité mécanique : dans la dernière étape du procédé damascène, le cuivre est planarisé (CMP : chemico-mechanical planarisation), le low- κ doit supporter ces forces mécaniques. Plus le matériau est poreux, moins il est stable mécaniquement. Le module d'Young décroît de 76 GPa pour SiO₂ à quelques GPa pour des matériaux à 50% de porosité. Un module d'Young supérieur à 6 GPa est requis [Braun05].

↳ Stabilité thermique : les températures pendant les procédés d'interconnexions peuvent s'élever à 400-450°C. Certains polymères organiques ne supportent pas ces températures. De plus, de hautes températures peuvent transformer les cages silsesquioxanes en tétraèdre, augmentant alors la constante diélectrique.

↳ Stabilités chimique et physique : L'intégration d'un low- κ dans des structures dual-damascène requiert une compatibilité du film avec les étapes de gravure, de retrait de la résine, de planarisation mécano-chimique (CMP), de lithographie, et de métallisation.

En particulier, l'étape de retrait de la résine ou '*stripping*', qui suit l'étape de gravure du diélectrique, ainsi que le retrait de résidus au fond des tranchées est un problème crucial [Satyanarayana05]. Pendant les étapes de gravure et de retrait de la résine, les plasmas oxydants convertissent les liaisons Si-CH₃, Si-H, Si-C en Si-OH, rendant le film hydrophile et vulnérable à l'absorption d'eau, ce qui augmente la constante diélectrique du matériau. Le film dans tout son volume peut être amoindri en carbone, et la constante diélectrique du matériau augmente. De nouvelles techniques de nettoyage et de préparation de surfaces sont à l'étude.

Pour les matériaux poreux, l'exposition des tranchées au plasma est un problème majeur. En effet, le diamètre des pores est de l'ordre de 1 à 10 nm. Exposés au plasma, les tranchées deviennent rugueuses (ouverture des pores). Il devient nécessaire de fermer les pores après le plasma de gravure. De plus, après gravure, les matériaux poreux sont modifiés sur une certaine épaisseur (> 5 nm).

↳ Compatibilité avec les autres matériaux : D'une part, le coefficient d'expansion thermique de certains polymères organiques est incompatible avec celui du cuivre. D'autre part, contrairement à l'aluminium, le cuivre diffuse rapidement dans le silicium et dans la plupart des diélectriques. Des barrières de diffusion (Ta, TaN, Si₃N₄, SiC), métalliques ou diélectriques, sont alors ajoutées (dans ce dernier cas, elles doivent rester fines pour éviter l'augmentation de la constante diélectrique globale ϵ_{eff}). Cependant, pour des matériaux relativement poreux et de forts diamètres de pores, cette barrière devrait être inacceptablement épaisse. De plus, la barrière de diffusion ne doit pas non plus diffuser dans les pores interconnectés, les remplir, et ainsi métalliser le diélectrique. Une bonne adhésion entre la barrière de diffusion et le low- κ est également indispensable. D'autres couches sont également ajoutées, comme les couches d'arrêt de gravure, les couches d'encapsulation. Ces barrières augmentent non seulement le coût des circuits intégrés, mais également la constante diélectrique effective.

Pour résumer simplement, les candidats low- κ et ultra low- κ au remplacement de SiO₂ doivent avoir des propriétés aussi proches que possibles de celles de SiO₂, la constante diélectrique exceptée.

C. 4. Quelques solutions

Quelques changements dans le schéma d'intégration peuvent s'appliquer pour conserver une constante diélectrique effective faible. En fonction de leur constante diélectrique, le choix des couches barrières et d'arrêt de gravure (SiCN , Si_3N_4 , SiC ...) est important [Donaton01] [Wang04]. De plus, les couches d'arrêt de gravure, les masques durs ($\epsilon_r = 3,9-4,3$) peuvent être remplacés par des matériaux à plus faibles constantes diélectriques, comme des films oxycarbonés ou des matériaux MSQ denses ($\epsilon_r = 2,7-3,0$). Une autre approche consisterait à réduire l'épaisseur de ces couches barrières, voire à les éliminer. Les couches d'arrêt de gravure, par exemple, peuvent être supprimées dans un schéma d'intégration hybride, où les diélectriques des trous et des tranchées sont chimiquement très différents, comme un organosilicate (OSG) et un polymère organique. Le matériau ayant la plus faible constante diélectrique est placé entre les lignes métalliques, et entre les niveaux un second diélectrique est utilisé : un procédé dual damascène emploie le low- κ SiLK entre les lignes de cuivre et le Black Diamond pour les trous [Case04]. Ce procédé possède une forte sélectivité de gravure pour les tranchées, et de bons contrôles de profils sont obtenus. TSMC (Taiwan Semiconductor Manufacturing Corp.) utilise un matériau OSG poreux pour les tranchées ($\epsilon_r = 2,5$) et dense pour les trous ($\epsilon_r = 2,7$) [Case04]. Ainsi, pour les tranchées ou les trous, et selon les niveaux, différents diélectriques peuvent être utilisés. Intel, par exemple, utilise SiO_2 au niveau M1 et M7 pour ajouter des forces compressives et contrecarrer les forces de tension des films organosiliciés [Case04].

La taille des pores, leur densité, et leur interconnectivité modifient les propriétés du low- κ . L'intégration de matériaux poreux posent de nouveaux défis d'intégration. En particulier, les pores peuvent se remplir lors des différentes étapes de gravure du matériau, entraînant une augmentation de la constante diélectrique. Contrairement à la séquence usuelle où les pores sont formés avant le transfert de motifs, une approche différente conserve le matériau dense pendant les étapes de gravure et de retrait de la résine, les pores sont créés après [Braun05]. Ces matériaux sont appelés matériaux porogènes. Novellus développe un procédé PECVD avec deux précurseurs dont l'un est organique. Une source UV (réglée pour que sa longueur d'onde corresponde à l'énergie de liaison) est utilisée pour éliminer les molécules organiques de la matrice du low- κ . La molécule organique est dissociée puis diffuse dans le low- κ (à haute température) et est ainsi évacuée. Les pores ne sont pas reliés et les propriétés mécaniques sont améliorées (car les liaisons 'restantes' sont renforcées). La taille des pores est inférieure à 2 nm et leur distribution est uniforme. Par ailleurs, pour la technologie 45 nm, des porosités augmentant dans les différents niveaux sont envisagées. Des couches peuvent être ajoutées pour fermer les pores. Enfin, le développement de la technologie '*air gap*' ou '*air bridge*' utilisant l'air comme diélectrique est en étude [Chen01] [Gosset03].

Différentes approches pour retirer la résine par plasma sont proposées [Louveau04] [Hua05b]. Des systèmes de haute ou basse température, et dominés par les ions ou les radicaux sont comparés. Un plasma RIE en O_2 est efficace pour SiOCH non poreux, mais entraîne des dommages inacceptables pour le matériau poreux (diminution des liaisons Si-CH_3 et incorporation de liaison OH). Un traitement en plasma post-décharge en H_2 à haute température (270°C) ne modifie pas les liaisons, et permet d'augmenter la résistance des matériaux au plasma [Chang99], mais le procédé est moins rapide. Ajouter de l'hélium augmente l'efficacité du retrait de la résine sans affecter le matériau, mais des résidus sont présents sur le haut des lignes. Une courte exposition dans un nettoyeur commercial humide enlève alors ces résidus. Une autre solution consiste à réaliser un plasma H_2/He suivi d'un plasma en O_2/Ar RIE, permettant de nettoyer complètement l'échantillon.

Pour éviter l'exposition des low- κ à la chimie oxydante dédiée au retrait de la résine, les tranchées ou les trous peuvent être d'abord transférés dans un masque dur métallique (TiN, TaN) ou inorganique (SiO₂, SiC).

La qualité de l'état de surface (adhérence, défauts) est primordiale pour les performances électriques du low- κ , et l'énergie de surface (adhérence) très importante pour l'optimisation du procédé de planarisation CMP. Les polymères low- κ sont des matériaux de faible énergie de surface, leur adhésion aux films qui les recouvrent est faible, ce qui peut entraîner de sérieux problèmes lors de la planarisation mécano- chimique (CMP). Des traitements supplémentaires de surface (par plasma principalement, He ou N₂O, ou par insolation DUV) sont proposés avant le dépôt du film sur le low- κ [Iacopi03]. Ces traitements ne doivent pas endommager le low- κ (poreux ou non). Un traitement à l'hélium, préféré à N₂O, gaz oxydant qui peut diffuser dans le low- κ , permet d'augmenter l'énergie de surface, l'indice de réfraction du matériau n'est pas modifié. Seul problème : après tous ces traitements de surface, l'hydrophilie augmente.

Un traitement de surface par plasma d'hydrogène augmente la stabilité thermique des films méthylsilsesquioxanes MSQ [Chang99]. De plus, après traitement à l'hydrogène, la résistance du film MSQ à l'attaque d'un plasma d'oxygène, souvent utilisé pour enlever la résine, est améliorée. Le radical H stabilise le matériau en le passivant, et complétant les liaisons pendantes pour éviter l'absorption d'eau.

Pour la génération 90 nm, le choix s'est porté sur les matériaux denses SiOCH [Das02] [Fayolle02]. Cependant, l'intégration de ces low- κ pose différents problèmes, en particulier celui de leur gravure. En effet, leur faible densité par rapport au conventionnel SiO₂ les rend sensibles à la gravure. Des défauts de type *bowing* peuvent apparaître, l'anisotropie est donc un paramètre essentiel à obtenir. De plus, les étapes de gravures doivent être sélectives par rapport au masque SiO₂ ou SiCH, et par rapport aux couches d'arrêt de gravure SiCH.

Pour les générations suivantes à partir de 65 nm, les matériaux SiOCH poreux sont candidats. Leur porosité, un avantage pour la constante diélectrique, devient un problème sérieux pendant la gravure. En effet, des espèces réactives du plasma peuvent diffuser dans les pores et ainsi augmenter la constante diélectrique du matériau. De plus, les surfaces après gravure sont rugueuses. La gravure doit être optimisée. Pour cela, une meilleure compréhension des mécanismes de gravure est nécessaire. Aussi, avant d'apporter une explication quant à la gravure de ces matériaux, faisons le point sur les mécanismes de gravure du diélectrique standard SiO₂, ainsi que sur le comportement du silicium (couche d'arrêt ou masque) lors de leur gravure en plasma fluorocarboné.

II. Mécanismes de gravure

Dans cette partie, les mécanismes de gravure du silicium et de l'oxyde de silicium sont succinctement décrits dans un premier temps. Puis, les mécanismes des matériaux low- κ SiCH₃, SiOCH₃ sont développés.

II. A. Silicium / Oxyde de silicium

Pour comprendre les mécanismes de gravure des matériaux à faible constante diélectrique, revenons sur ceux, mieux connus, de l'oxyde de silicium et du silicium. De nombreux travaux [Oehrlein94I] [Oehrlein94II] [Kirmse96] [Rueger97] [Standaert98] [Rueger99] [Schaepekens01] [Rolland00] [Gaboriau01] permettent de comprendre les mécanismes de gravure de l'oxyde de silicium et du silicium.

L'oxyde de silicium se grave en plasma dense fluorocarboné (C₂F₆, CHF₃, CF₄, ...). Les vitesses de gravure de SiO₂ se distinguent en trois régimes selon la tension de polarisation appliquée, c'est à dire selon l'énergie des ions : le régime de dépôt d'un film fluorocarboné, le régime de suppression du dépôt, et le régime de pulvérisation réactive (cf. figure 5). Les deux premiers régimes dépendent fortement de la chimie du gaz.

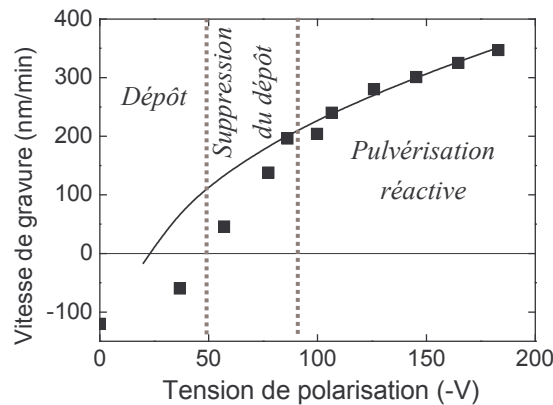


figure 5 : Vitesse de gravure de SiO₂ en plasma de CHF₃ 40 sccm, 5 mTorr, 1500 W. En trait plein, est représentée la vitesse de gravure de SiO₂ modélisée en régime de pulvérisation réactive par

$$V_g = A \left(\sqrt{V_p - V_{pol}} - \sqrt{V_s} \right)$$

Aux faibles tensions appliquées, un dépôt fluorocarboné se forme. Lorsque l'énergie des ions augmente, la vitesse de dépôt diminue. Une chimie du plasma polymérisante et des ions faiblement énergétiques favorisent la formation d'un dépôt.

Le régime de suppression du dépôt est une compétition entre le dépôt d'un film fluorocarboné (FC), la gravure de ce film FC, et la gravure de SiO₂. Un film riche en fluor est présent sur SiO₂. Ce film protège SiO₂ de l'impact direct des ions et donc de la pulvérisation réactive. En augmentant l'énergie des ions, l'épaisseur de ce film décroît. Dans ce régime de tensions de polarisation, l'épaisseur du film fluorocarboné et la vitesse de gravure sont fortement liées.

A haute énergie des ions, il ne subsiste en surface qu'une faible épaisseur d'espèces fluorocarbonées. Dans ce troisième régime, la vitesse de gravure élevée est proportionnelle à la

racine carré de l'énergie des ions, $V_g = A \left[(V_p - V_{pol})^{1/2} - V_s^{1/2} \right]$ avec A une constante de proportionnalité, V_s une tension seuil, V_p le potentiel plasma, et V_{pol} la tension de polarisation appliquée au substrat.

Dans le cas du silicium, un régime de dépôt est également observé pour les faibles tensions de polarisation. Au-delà, les vitesses de gravure augmentent avec la tension de polarisation. Après gravure, une couche fluorocarbonée (FC) est toujours présente sur le silicium. A l'interface entre le silicium et cette couche fluorocarbonée, une couche SiF_x est présente. En augmentant l'énergie des ions, l'épaisseur de la couche fluorocarbonée diminue, et la quantité d'espèces SiF_x augmente.

Le fluor atomique est créé dans la décharge et au niveau de la couche fluorocarbonée par dissociation des molécules CF_x du film. Le fluor diffuse à travers la couche fluorocarbonée pour atteindre le silicium, ou réagit avec la couche fluorocarbonée pour contribuer à sa gravure. Le silicium est gravé en formant SiF_4 , qui diffuse à travers la couche fluorocarbonée vers la phase gaz. Pour le silicium, la couche fluorocarbonée atteint 2 à 5 nm. La profondeur de pénétration des ions ($V_{pol} < 150$ V) est de 1 nm. Ils ne sont donc pas directement responsables de la gravure [Standaert98]. Les ions, cependant, assistent le flux d'agents gravants [Cardinaud90]. Ils favoriseraient :

- le transport de fluor atomique à travers la couche fluorocarbonée,
- la gravure de la couche en initiant des réactions chimiques fluorées dans la couche FC,
- la fragmentation et la dissociation des molécules CF_x de la couche fluorocarbonée.

De façon générale, plus le film fluorocarboné est épais, moins la vitesse de gravure est élevée. Ainsi, le film fluorocarboné empêche les agents gravants de parvenir à la surface.

Pour améliorer la sélectivité de gravure SiO_2/Si , il faut un dépôt fluorocarboné sélectif sur le silicium contrôlé par une composante chimique (plasma : espèces dont le rapport C/F important), et une composante physique (des ions énergétiques). Le film fluorocarboné est un paramètre crucial. Il est donc nécessaire de comprendre son mécanisme de formation et de gravure. De nombreuses études ont pour objet de déterminer le radical qui favorise le dépôt. Parallèlement, d'autres études ont porté sur le rôle des ions fluorocarbonés dans la formation des films fluorocarbonés dans les sources haute densité basse pression [Sowa00]. En particulier, Oehrlein et al. [Oehrlein94I] ont montré qu'à très basse pression en plasma de CF_4 et CHF_3 , les ions faiblement énergétiques participaient considérablement à la croissance du film fluorocarboné. Les mêmes auteurs soulignent cependant que dans des chimies plus polymérisantes (CHF_3/CH_4), les ions à eux-seuls ne peuvent rendre compte de la formation du film. La formation du dépôt fluorocarboné reste donc une question ouverte.

Par ajout d'hydrogène dans le plasma, H est incorporé dans la couche fluorocarbonée. La formation de HF diminue alors le flux de fluor vers le silicium, la couche fluorocarbonée est plus épaisse. A hautes tensions de polarisation, l'épaisseur du film fluorocarboné varie très peu avec la tension de polarisation [Standaert04]. Cependant, la composition du film est modifiée, les contributions CF_x diminuent en augmentant la tension de polarisation au profit des liaisons C-Si, le silicium est plus fluoré, la couche FC est défluorée [Lejeune91]. Ainsi, l'énergie des ions est un critère important, que ce soit pour la gravure du silicium ou pour celle de SiO_2 .

II. B. Low- κ

Les oxydes de silicium dopés (SiOF, MSQ, HSQ), de part leur structure et leur composition, se gravent dans des conditions proches de celles de l'oxyde de silicium. Plusieurs chimies de plasmas ont été étudiées : plasmas halogénés CF_4 [Standaert99], fluorocarbonés polymérisants CHF_3 , C_3F_6 , C_4F_8 , CH_2F_2 ...

Après gravure en plasma fluorocarboné, les matériaux denses SiOCH présentent en surface une couche fluorocarbonée CF_x et une couche d'interaction SiOF_x [Posseme03] [Eon04]. Pour SiCH, la couche fluorocarbonée est au-dessus d'une couche d'interaction de type SiF_x . L'épaisseur de cette couche modifiée (couche fluorocarbonée + couche d'interaction) sur SiOCH et SiCH augmente avec l'addition d'un gaz polymérisant, les vitesses de gravure sont alors réduites. Dans les mêmes conditions, le film fluorocarboné sur SiO_2 est négligeable, et sa vitesse de gravure est peu diminuée. La gravure de SiCH et SiOCH est donc limitée par l'épaisseur de cette couche modifiée. Celle-ci dépend à la fois de la chimie plus ou moins polymérisante du plasma et de la composition du matériau à graver (C, O, H). En effet, Standaert et al. [Standaert99] montrent que pour des couches fluorocarbonées épaisses, aucun ion n'atteint la surface du matériau à graver. Dans ce cas, cet auteur explique la vitesse de gravure par le flux de fluor. Une partie du flux de fluor est consommée à l'interface couche fluorocarbonée-diélectrique par des réactions avec le carbone ou l'hydrogène pour former des produits volatils, l'autre partie du flux de fluor interagissant avec le silicium est alors réduite. La présence d'atomes de carbone et d'hydrogène favorise donc la formation d'une couche fluorocarbonée [Standaert99]. De plus, la présence d'oxygène dans la matrice du matériau SiOCH permet de consommer une partie du carbone de la couche fluorocarbonée en créant des espèces volatiles de type CO, CO_2 , COF_2 . L'épaisseur de la couche fluorocarbonée est alors plus faible [Possémé05]. Ainsi, non seulement la chimie du plasma, mais également la composition du matériau à graver déterminent l'épaisseur de la couche fluorocarbonée, et par suite la vitesse de gravure.

Par ailleurs, par ajout d'argon à CF_4/N_2 , Possémé [Possémé05] montre que l'épaisseur fluorocarbonée n'est pas modifiée sur SiOCH et SiCH alors que la vitesse de gravure diminue. Ainsi, l'épaisseur de la couche fluorocarbonée ne contrôlerait pas seule la vitesse de gravure. La composition de la couche modifiée est quantifiée par son rapport fluor/carbone (F/C). Par ajout d'argon, le rapport F/C décroît. Ainsi, la diminution de la teneur en fluor dans la couche est responsable de la diminution de vitesse de gravure.

Dans le cas de matériaux poreux, les gaz pour les plasmas de gravure sont proches de ceux de leurs homologues denses. Standaert et al [Standaert00] présente une étude sur la gravure en plasma fluorocarboné (CHF_3 , C_4F_8) de matériaux de type MSQ avec différentes porosités et différentes tailles de pores. Pour tous ces matériaux, et dans tous ces plasmas, la vitesse de gravure en fonction de la tension de polarisation est toujours supérieure à la vitesse de gravure de SiO_2 dans les mêmes conditions. Ce résultat est logique puisque la densité des matériaux poreux est plus faible que celle de SiO_2 . Pour tenir compte de cette différence, la vitesse normalisée $V_{\text{norm}} = V \times (1 - p)$ est calculée (V , la vitesse de gravure du matériau poreux, p la porosité). Plusieurs comportements apparaissent alors. Pour les matériaux faiblement poreux (30%, taille des pores 2 nm), la vitesse normalisée est soit équivalente (en C_4F_8), soit supérieure (en CHF_3) à celle de l'oxyde. Pour des matériaux à plus forte porosité (58% et 69%, tailles des pores de 10 à 15 nm), la vitesse normalisée est inférieure à celle de SiO_2 .

En ARXPS (spectroscopie de photoélectrons X angulaire), pour les matériaux MSQ SiOCH poreux, Posseme et al. [Posseme04] n'observent aucune modification des concentrations en fluor, carbone, oxygène, ou silicium avec l'angle d'analyse. Ainsi, la couche réactive formée pendant le plasma est homogène sur toute l'épaisseur sondée par XPS. Elle pourrait atteindre 30 nm [Hua05]. Cette couche est un mélange de C, F, Si, O, par diffusion d'espèces C_xF_y dans les pores. Pour les matériaux denses, en augmentant l'angle d'analyse, les concentrations en fluor et carbone diminuent tandis que celles du silicium et de l'oxygène augmentent, appuyant l'idée d'une couche fluorocarbonée superficielle. De plus, des analyses Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) montrent que le matériau poreux est modifié en volume après un plasma fluorocarboné, ce qui n'est pas le cas pour le matériau dense [Possémé05]. Après analyse XPS, Standaert et al. [Standaert00] proposent des modèles de surface pour les différents matériaux poreux. Pour les matériaux très poreux avec de grands pores, des espèces fluorocarbonées se déposeraient non seulement dans les pores ouverts en surface, mais également dans les pores sous-jacents. Pour les matériaux de plus faible porosité, seuls les pores ouverts en surface se rempliraient de fluorocarbure [Standaert00].

Ainsi, la porosité du matériau (volume poreux et taille des pores) est un facteur influençant sa gravure [Sankaran03]. Dans certains cas, la présence de pores favorise le dépôt d'une couche fluorocarbonée protectrice, expliquant les plus faibles valeurs de vitesses normalisées par rapport au matériau dense. Les mécanismes de gravure des matériaux dense et poreux diffèrent. La compréhension des mécanismes de gravure des matériaux low- κ SiOCH dense et poreux fera l'objet du chapitre 5.

III. Plasmas électronégatifs et instabilités

Les plasmas fluorocarbonés utilisés pour la gravure des diélectriques sont électronégatifs. De ce fait, ils peuvent présenter, dans une certaine gamme de puissance et pression, des variations de la densité électronique, de la température électronique, et par suite du flux d'ions [Lieberman99]. Ce dernier est un paramètre primordial lors de la gravure. S'il oscille au cours du temps, la gravure des matériaux en est influencée. Il apparaît donc important de caractériser ces instabilités pour connaître, entre autres, les variations du flux d'ions et mieux appréhender les mécanismes de gravure. Après une introduction, nous décrivons le mécanisme d'instabilité, puis nous montrons leurs modélisations.

III. A.Introduction

En 1996, Tuszewski [Tuszewski96] observa des fluctuations du courant recueilli par une sonde de Langmuir non polarisée en plasma O_2 et Ar/SF_6 dans un réacteur ICP basse fréquence (0,46 MHz). Il nota différentes fréquences d'instabilités et enregistra les évolutions radiales de ces instabilités. Un spectromètre de masse lui permit de connaître les évolutions moyennes des ions positifs. Pour ces mêmes plasmas, dans un réacteur ICP à 13,56 MHz, Lieberman [Lieberman99] compara les résultats expérimentaux à un modèle global. Ce modèle, amélioré par Chabert et al. [Chabert01] explique les oscillations des densités en électrons, ions négatifs, et ions positifs par des sauts entre deux modes de couplage de la puissance RF, le couplage capacitif – effectif à basse puissance – , et le couplage inductif – effectif à haute puissance. Pour les gaz électropositifs, la transition entre ces deux modes de couplage s'effectue à puissance fixe, le plasma est stable quelle que soit la puissance. Pour les gaz électronégatifs, une zone instable, où coexistent les deux modes, est présente. Le plasma oscille entre des états de haute et basse densité électronique. Avant d'expliquer ces instabilités, revenons sur le passage entre les modes capacitif et inductif.

III. B.Transition Capacitif (E) → Inductif (H)

Le plasma est créé par application d'un champ électrique radiofréquence (RF). Les quelques électrons présents dans le réacteur sont accélérés par ce champ électrique. Des réactions de collisions et d'ionisation débutent. Par un effet d'avalanche, la densité électronique augmente. Particules neutres, radicaux, espèces ionisées, excitées coexistent dans le plasma. Les électrons, dont la mobilité est plus forte que celle des ions, sont perdus plus rapidement sur les parois du réacteur. Le plasma se charge alors positivement par rapport aux parois. Un champ électrique se crée entre le plasma et les parois. Ce champ ralentit la perte des électrons et accélère celle des ions vers les parois. Les flux de perte des électrons et des ions s'égalisent alors afin de conserver la neutralité électrique. Cette région entre le plasma et la paroi, dans laquelle règne un champ électrique, est appelée gaine de charge d'espace positive.

Dans les réacteurs basse densité à couplage capacitif (réacteur RF diode), le plasma est excité par l'application d'une puissance RF sur une électrode, le reste de l'enceinte étant à la masse. Toute la tension RF chute dans la gaine entourant l'électrode polarisée. Le couplage entre le générateur et le plasma s'effectue de manière capacitive à travers la gaine dans laquelle ne pénètrent pas ou peu les électrons. Dans ce type de réacteur, une faible partie de la puissance RF est absorbée par les électrons. La densité électronique reste faible. Dans un réacteur à couplage inductif (ICP : inductive coupled plasma), une antenne séparée du plasma par une paroi diélectrique est alimentée par une puissance RF. Le courant RF circulant dans l'antenne induit un champ magnétique dans le plasma.

Les oscillations RF de ce flux magnétique induisent un champ électrique oscillant dans le plasma. Le couple antenne/ plasma se comporte comme un transformateur dont l'antenne représente le circuit primaire et la boucle de courant RF induite dans le plasma le secondaire. Ainsi, l'antenne rayonne une onde qui s'atténue dans le plasma sur une distance caractéristique $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}}$,

l'épaisseur de peau, avec μ_0 la perméabilité du vide, σ la conductivité proportionnelle à la densité électronique, et ω la fréquence. Cette épaisseur de peau représente la longueur caractéristique sur laquelle l'onde dépose son énergie. A faible puissance, la densité électronique est faible, l'épaisseur de peau grande (supérieure aux dimensions du réacteur). Le couplage inductif est très peu efficace, le plasma est de type capacitif. L'élévation de puissance entraîne l'augmentation de la densité électronique. L'épaisseur de peau devient alors comparable aux dimensions du réacteur. L'énergie absorbée par les électrons est importante. La densité électronique est élevée. Le couplage de l'énergie au plasma passe en mode inductif. Ce saut entre les modes capacitif et inductif est présenté sur la figure 6. Ainsi, à basse puissance, la source haute densité basse pression fonctionne en mode capacitif. Lors de l'augmentation de la puissance source, le couplage entre l'antenne et le plasma est plus efficace, et la décharge passe du mode capacitif basse densité au mode inductif haute densité.

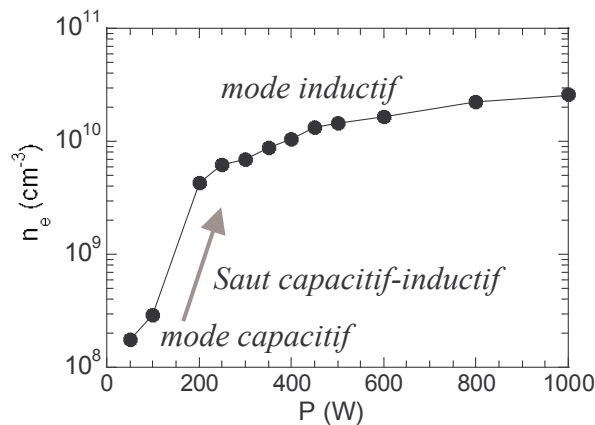


figure 6 : Evolution de la densité électronique en fonction de la puissance en plasma O₂/Ar (90%-10%) 10mTorr, dans le réacteur ICP de l'équipe Plasma et Couches Minces de l'IMN

Une autre façon de considérer les couplages inductif et capacitif est de schématiser le plasma par un circuit électrique équivalent (cf. figure 7). Comme nous venons de voir, le couple antenne/ plasma se comporte comme un transformateur dont l'antenne représente le circuit primaire (inductance L_a , résistance R_a) et la boucle de courant RF induite dans le plasma le secondaire. Le plasma est modélisé par une partie résistive (R_p) et une partie réactive (L_p). Pour les décharges inductives, la puissance transmise au plasma ne se fait pas seulement par couplage inductif, mais également par couplage capacitif, pour lequel la puissance est couplée au plasma à travers le diélectrique autour de l'antenne (C_d) et la gaine en contact avec le diélectrique (C_g , R_g) [Lieberman94] [Suzuki98] [Turner99] [Xu00]. Chaque élément de ce circuit électrique équivalent dépend des caractéristiques du plasma (n_e) et de la géométrie du réacteur.

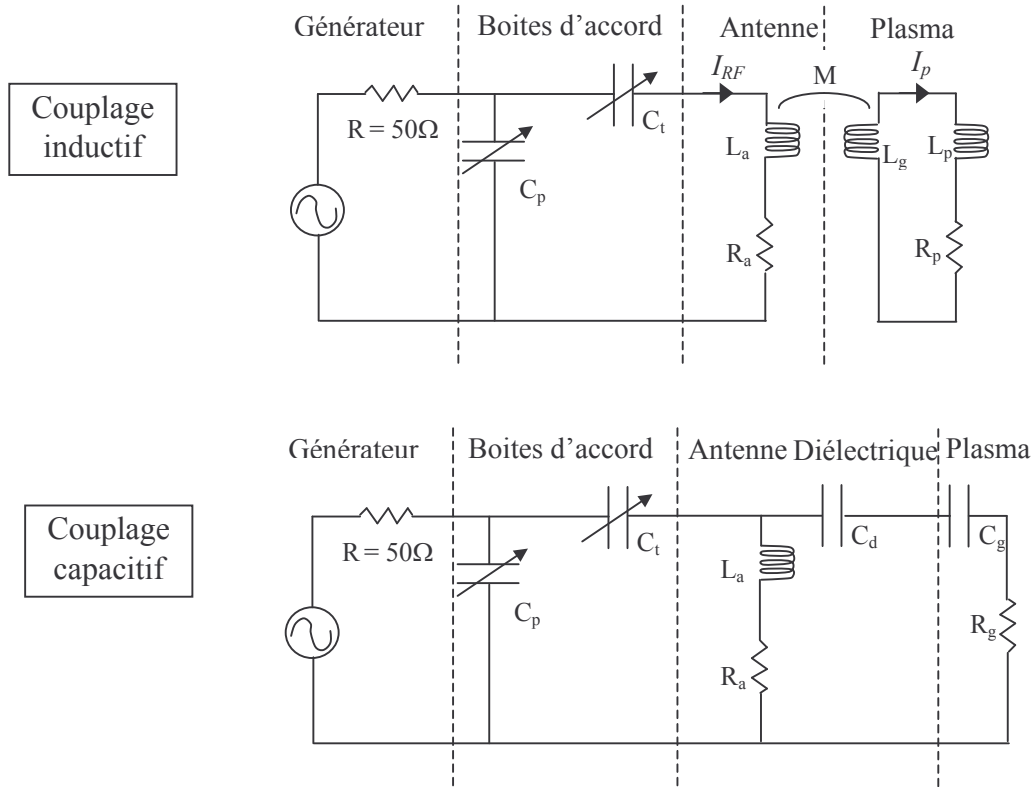


figure 7 : Circuit électrique équivalent représentant les couplages inductif et capacitif

Sans détailler le modèle, la puissance transmise P_{tr} au plasma est une fraction de la puissance RF fournie par le générateur P_{RF} [Lieberman94] :

$$P_{tr} = \xi(n_e) P_{RF} \quad (1)$$

avec $\xi(n_e)$ l'efficacité du transfert de puissance. Ce paramètre dépend de la densité électronique. Lorsque le couplage capacitif domine (lorsque l'épaisseur de peau est supérieure aux dimensions du réacteur), l'efficacité $\xi(n_e)$ diminue lorsque la densité électronique augmente. En couplage inductif, et à faible densité électronique, $\xi(n_e)$ est proportionnel à n_e . A forte densité, $\xi(n_e)$ est proportionnel à $(n_e)^{-1/2}$.

Dans le plasma, cette puissance est dissipée par collisions (collision pour former une paire électron-ion, ε_c énergie d'ionisation) et par des pertes aux parois du réacteur (énergie cinétique perdue par électron perdu ε_e , et par ion perdu ε_i). La puissance dissipée P_{dis} est proportionnelle à la densité électronique [Lieberman94] :

$$P_{dis} = \eta n_e \quad (2)$$

avec η proportionnel à $eu_B \varepsilon_T A_{eff}$ où e est la charge élémentaire, u_B la vitesse de Bohm, $\varepsilon_T = \varepsilon_c + \varepsilon_e + \varepsilon_i$ l'énergie totale perdue, et A_{eff} la surface du plasma.

Les puissances transmise (pointillés) et dissipée (trait plein) sont représentées sur la figure 8 en fonction de la densité électronique. La puissance transmise est représentée pour plusieurs puissances RF (Chaque puissance RF est séparée d'un écart ΔP_{RF} constant par rapport à la précédente). La conservation de la puissance implique :

$$P_{tr} = P_{dis} \quad (3)$$

Ainsi, la figure 8 illustre le mécanisme de saut de densité. Lorsque la puissance RF augmente, le point de fonctionnement $P(n_e)$ passe linéairement des points ① à ② et ③, comme indiqué sur la figure. La densité électronique est faible, le couplage est de type capacitif. Puis, le point de fonctionnement passe de ③ (couplage capacitif) à ④ (couplage inductif) de façon non linéaire, accompagné d'un saut de densité électronique. Enfin, pour les points ④ et ⑤, la densité électronique est élevée, le couplage est de type inductif.

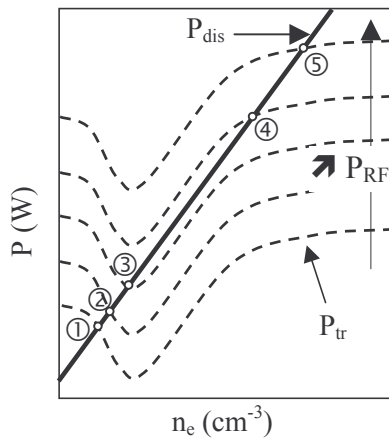


figure 8 : Diagramme de conservation de la puissance pour une décharge inductive. Le saut de densité entre les modes capacitif et inductif s'opère ici entre les points ③ et ④ [Suzuki98].

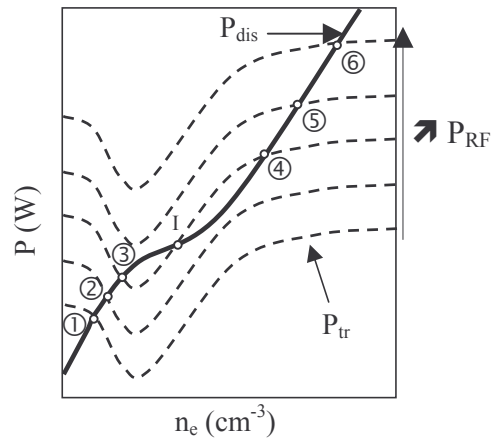


figure 9 : Diagramme de conservation de la puissance pour une décharge inductive. La puissance dissipée n'est plus linéaire [Turner99].

Selon ce modèle simple, la transition entre les modes capacitif et inductif s'opère à une puissance RF fixée. En réalité, c'est rarement le cas. Par augmentation de la puissance RF, la transition entre le mode capacitif et inductif s'opère à une puissance P_1 supérieure à la puissance de transition entre les modes inductif et capacitif lorsque la puissance est diminuée. Cet effet est appelé hystérésis. Il provient d'effets non linéaires, notamment dans l'équation de conservation de la puissance. En particulier, l'énergie totale perdue ε_T , intervenant dans la puissance dissipée, n'est pas indépendante de la densité électronique. En effet, des réactions de collision en volume du plasma telles que des collisions coulombiennes entre électrons, ou l'ionisation en plusieurs étapes par l'intermédiaire d'états excités du gaz tendent à diminuer ε_T [Turner99]. La puissance dissipée n'est plus proportionnelle à la densité électronique, elle peut présenter une courbure. La figure 9 schématise cette non-linéarité. Pour une même puissance RF, deux points de fonctionnement stables existent. Sur la figure 9, les points ③ (stable capacitif) et ④ (stable inductif) sont deux points de fonctionnement stables pour une même puissance RF. Le point intermédiaire I est instable. Ainsi, en augmentant la puissance RF, les points de fonctionnement passent de ① à ②, à ③, puis au point ⑤. En diminuant la puissance RF, les points de fonctionnement passent de ⑥ à ⑤, à ④, puis au

point ②. Selon que la puissance RF appliquée soit montante ou descendante, la puissance à laquelle s'opère la transition capacitif-inductif diffère : un effet d'hystérésis a lieu.

En plasma électronégatif, la puissance dissipée est modifiée par la présence d'ions négatifs. Les dynamiques de création et de perte des ions négatifs peuvent alors donner lieu à des instabilités.

III. C.Instabilités

Pour les gaz électropositifs, la transition capacitif-inductif s'opère à une puissance donnée. La décharge est stable quelle que soit la puissance. Pour les gaz électronégatifs, la transition s'opère sur une gamme de puissance. Dans cette plage de puissance (et pression), des instabilités existent. Les modes capacitif et inductif coexistent dans cette région. La décharge oscille entre des états de haute et basse densités électroniques. Ainsi, tous les paramètres du plasma (température électronique, potentiel plasma) oscillent.

Les décharges électronégatives capacitives [Lichtenberg94] [Kouznetsov96] [Lichtenberg00] et inductives [Ventzek94] [Bukowski96] [Gudmundsson99] [Kimura01] [Tuszewski02] ont été largement modélisées. Pour comprendre les mécanismes d'instabilité, différents modèles ont été développés [Sheridan99][Lieberman99][Chabert01] et comparés à l'expérience [Marakhtanov03] [Tuszewski03]. Basé sur le modèle d'instabilité en plasma de SF₆ et Ar/SF₆ [Lieberman99] [Chabert01], Corr et al [Corr03] modifient ce modèle pour un plasma d'oxygène. Les principales réactions en plasma d'oxygène sont présentées dans le tableau 5. En plasma d'oxygène, l'ion positif majoritaire est O₂⁺ et l'ion négatif majoritaire O⁻.

tableau 5 : Principales réactions en plasma d'oxygène haute densité basse pression [Gudmundsson99] [Lieberman94]

	Réaction	Constante de réaction (m ³ s ⁻¹)
Ionisation	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	$k_{iz}=2,13.10^{-14}\exp(-14,5/T_e)$
Dissociation	$e^- + O_2 \rightarrow 2O + e^-$	$k_{diss}=4,2.10^{-15}\exp(-5,6/T_e)$
Attachement	$e^- + O_2 \rightarrow O + O^-$	$k_{att}=8,8.10^{-17}\exp(-4,4/T_e)$
Détachement	$e^- + O^- \rightarrow O + 2e^-$ $O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$	$k_{det1}=2,0.10^{-13}\exp(-5,5/T_e)$ $k_{det2}=3.10^{-16}$
Recombinaison	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$ $O^- + O_2^+ \rightarrow 3O$ $e^- + O_2^+ \rightarrow O + O$	$k_{rec1}=1,5.10^{-13}$ $k_{rec2}=1,0.10^{-13}$ $k_{rec3}=5,2.10^{-15}/T_e$

Les électrons sont créés principalement par ionisation et détachement, ils sont perdus par des réactions d'attachement et par des pertes aux parois. Les ions négatifs sont créés par attachement et perdus par détachement, recombinaison et par des pertes aux parois. Les équations de conservation peuvent s'écrire :

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e n_g k_{iz} + n_- n_o k_{det2} - n_e n_g k_{att} - \Gamma_e \frac{S}{V} \quad (4)$$

$$\frac{dn_-}{dt} = n_e n_g k_{att} - n_- n_o k_{det2} - n_- n_+ k_{rec1} - \Gamma_- \frac{S}{V} \quad (5)$$

avec V et S , le volume et la surface du réacteur, n_e , n_- , n_+ les densités électroniques, en ions négatifs et en ions positifs respectivement, n_g est la densité totale de gaz, n_o la densité d'oxygène atomique, Γ_- , Γ_e sont les flux d'ions négatifs et d'électrons sur les parois. Ce modèle prévoit une faible électronégativité ($\alpha = n_-/n_e < 0,5$). Il montre que les principales réactions de pertes des ions négatifs sont la recombinaison ion-ion et le détachement.

Sans résoudre ces équations, les instabilités peuvent s'expliquer par la différence entre les échelles de temps de création et de perte des électrons et des ions négatifs. En effet, les instabilités peuvent s'expliquer par la succession des étapes suivantes :

1/ En régime capacitif, les réactions d'ionisation entraînent l'augmentation de la densité électronique. La décharge atteint un régime quasi-inductif. Le temps de cette croissance τ_e

est court : $\frac{1}{\tau_e} \sim \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dt} \sim n_g k_{iz}$

2/ Par des réactions d'attachement électronique, la densité en ions négatifs augmente alors. Le temps caractéristique de cette réaction τ_- (*montée*) est plus long :

$$\frac{1}{\tau_-}(\text{montée}) \sim \frac{1}{n_-} \left(\frac{dn_-}{dt} \right)_{\text{montée}} \sim \frac{n_e}{n_-} n_g k_{att}.$$

3/ Les électrons sont alors perdus par des réactions d'attachement, l'équilibre quasi-inductif est perdu, le régime devient quasi-capacitif. L'ionisation est ralentie.

4/ La densité en ions négatifs décroît alors lentement par des réactions de recombinaison et de détachement. $\frac{1}{\tau_-}(\text{descente}) \sim \frac{1}{n_-} \left(\frac{dn_-}{dt} \right)_{\text{descente}} \sim n_o k_{det2} + n_+ k_{rec1}$

5/ La puissance appliquée au plasma étant maintenue, l'ionisation reprend et un nouveau cycle recommence.

Ce cycle est illustré schématiquement sur la figure 10. La puissance transmise au plasma P_{tr} est constante. La puissance dissipée est modélisée par Chabert et al. [Chabert01] pendant les instabilités par $P_{dis} = \eta n_e + \beta n_-$. Cette puissance est donc proportionnelle à la densité électronique n_e . L'ordonnée à l'origine est proportionnel à la densité en ions négatifs n_- , dont les variations sont plus lentes que celles de n_e . A la fin de la phase 4/, la densité en ions négatifs décroît, et la courbe de la puissance dissipée décroît sous la droite P_{dis1} , l'équilibre quasi-capacitif est perdu et la décharge entre dans la phase 1/. De même, à la fin de la phase 2/, la densité en ions négatifs croît et la courbe de la puissance dissipée croît au delà de P_{dis3} , l'équilibre quasi-inductif est perdu et la décharge entre dans la phase 3/.

Les ions négatifs sont ainsi à l'origine des instabilités [Chabert01][Corr03]. Plus précisément, c'est la différence d'échelle des temps caractéristiques de l'ionisation et de l'attachement qui induit des instabilités.

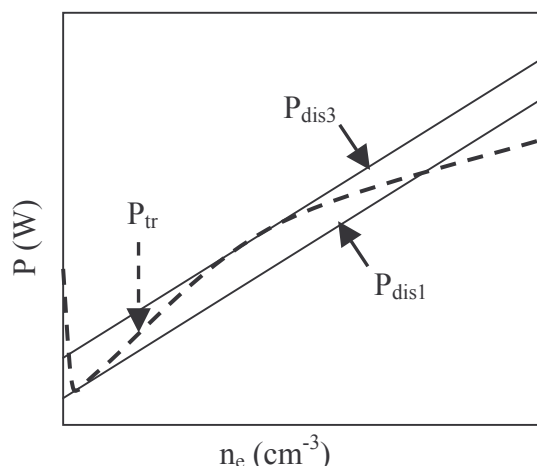


figure 10 : Puissance absorbée et puissance perdue en fonction de la densité électronique [Chabert01]

Les instabilités présentées jusqu'ici sont présentes à la fois dans la source plasma et la chambre de diffusion. Elles seront nommées instabilités « source » dans la suite. Pendant ces instabilités, l'amplitude de variation de la densité électronique est élevée. Ces instabilités apparaissent dans une certaine gamme de pression et puissance, entre les régimes stables inductif (à haute puissance) et capacitif (à basse puissance).

Un autre type d'instabilités est également observé par Tuszewski et al. [Tuszewski03b] [Tuszewski03c] et Plihon et al. [Plihon05a] [Plihon05b]. Elles seront nommées « downstream » ou « en aval ». Ces instabilités sont un phénomène localisé dans la chambre de diffusion. Elles apparaissent en une position particulière sous la source plasma et sont dues à des instabilités double-faisceau. Pendant ces instabilités, les variations de densité électronique sont importantes dans la chambre de diffusion, tandis que la source plasma n'est pas perturbée. Ce type d'instabilité est observé dans les plasmas ICP dont la longueur de la chambre de diffusion est importante. Elles ne sont pas observées dans des réacteurs ICP de faible dimension. Nous les avons observées dans notre réacteur ICP en plasma fluorocarboné.

Ainsi, deux types d'instabilités apparaissent dans les plasmas électronégatifs : les instabilités « sources », oscillations de relaxation entre les modes inductif et capacitif, et les instabilités « en aval », oscillations double-faisceau. Les instabilités en plasma d'oxygène et fluorocarboné (C_2F_6 , CHF_3) seront présentées dans le chapitre 3.

IV. Gravure “pulsée”

L’avantage des plasmas haute densité est leur fonctionnement à basse pression, leur fort taux d’ionisation, leur contrôle de l’énergie des ions. Par contre, obtenir des vitesses de gravure élevées, une grande sélectivité de gravure, et une bonne anisotropie restent des problèmes actuels. Des défauts de gravure sont rencontrés lors de la gravure de motifs diélectriques : « bowing » [Fuard01], « microtrenching » [Schaepkens98]. Plusieurs raisons ont été proposées pour expliquer ces défauts : la distribution angulaire des ions [Bogart00], l’effet de charge sur les surfaces isolantes, la perturbation du mouvement des ions par collision sur des masques inclinés. Ces différents effets modifient la trajectoire des ions, créant des défauts. Alors que Bogart [Bogart00] privilégie la distribution angulaire des ions comme cause prédominante des défauts, Schaepkens [Schaepkens98] et Fuard [Fuard01] présente l’effet de charge comme principale origine des défauts rencontrés lors de la gravure de SiO_2 , et d’un diélectrique organique (le SiLK) respectivement. Une solution envisagée pour réduire cet effet de charge, schématisé sur la figure 11, est de pulser le plasma, et/ou pulser la tension de polarisation. Nous décrivons dans cette partie l’état de l’art concernant la gravure des matériaux lorsque le plasma est pulsé, puis lorsque la tension de polarisation est pulsée.

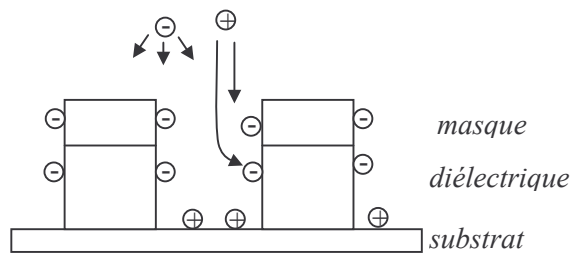


figure 11 : Représentation schématique de l’effet de charge observé lors de la gravure de matériaux isolants. Des charges négatives s’accumulent sur les flancs des motifs. Les ions positifs peuvent alors être déviés de leur trajectoire verticale et graver les flancs des motifs.

IV. B. Source pulsée

Pulser la puissance générant le plasma est une solution envisagée par plusieurs auteurs. Toutefois, la plupart des expériences de gravure sont réalisées en ne pulsant que la puissance source, et non la puissance appliquée au substrat. Aussi, pendant le temps OFF, une décharge capacitive est créée. Le plasma ne s’éteint pas. Dans ce procédé, l’interprétation des mécanismes de gravure est donc difficile.

Les premiers essais de gravure avec une puissance source pulsée ont été réalisés par le groupe de Boswell [Boswell85][Boswell87] en plasma ICP de SF_6 . En pulsant la puissance à 1 kHz, la sélectivité de gravure entre Si et SiO_2 peut atteindre 100. Overzet et al. [Overzet89] montrent, en plasma capacitif de CF_4 , que le flux d’ions négatifs, F^- , atteignant les parois, augmente pendant la post-décharge. Ce flux dépend fortement de la fréquence de modulation (10 Hz à 100 kHz), alors que le signal des ions positifs varie très peu. Un modèle de mouvement des charges après extinction du plasma est développé [Overzet93]. Samukawa et al. [Samukawa93] pulsent une source ECR en CHF_3 , la durée du pulse étant variée de 10 à 100 μs , et le temps OFF étant fixé à 10 μs . Lorsque le temps ON (T_{ON}) vaut 10 μs , ces auteurs montrent qu’une quantité importante de radicaux CF_2 et HF est créée. Lorsque le temps ON augmente, la densité en fluor atomique augmente en défaveur de

CF₂. Sugai et al. [Sugai95] font la même observation en plasma ICP de CF₄/H₂. Ainsi, le contrôle du rapport des densités CF₂/F est possible en pulsant la puissance source. Les réactions de surface et la polymérisation sur SiO₂ lors de sa gravure peuvent être contrôlées en plasma haute densité basse pression, en pulsant la puissance source.

Concernant la gravure de motifs, les défauts comme le ‘*notching*’, gravure préférentielle sur les flancs des motifs sont observés lors de la gravure du poly-silicium. Ce défaut est supprimé en pulsant un plasma ICP de Cl₂ avec des temps ON et OFF de 50 μs [Ahn96]. Cependant, malgré cette amélioration des profils de gravure, la vitesse de gravure est fortement réduite. De même, Kim et al. [Kim99] observent une faible sélectivité de gravure poly-Si /SiO₂ en plasma Helicon, associée à des défauts de ‘*notching*’. En modulant la fréquence du plasma, la dissociation du gaz peut être contrôlée. En effet, pour des fréquences supérieures à 1 kHz, le régime stable du plasma n’est pas atteint. Dans ces conditions, avec un rapport cyclique (T_{ON}/T) de 0,5, le plasma pulsé élimine le ‘*notching*’. Cependant, la résine est plus érodée qu’en mode continu.

Samukawa [Samukawa02] compare les sources traditionnelles RIE, ECR, Helicon, ICP à des nouveaux systèmes, tels que le plasma pulsé, le plasma à ultra-haute fréquence, et le plasma sans gaz perfluoré. Pour les plasmas pulsés, la diminution rapide de la température électronique pendant T_{OFF} et de la densité électronique par attachement électronique accélère la diminution du potentiel de gaine. La production d’ions négatifs dans les plasmas de Cl₂ réduit l’accélération des ions vers les parois et l’accumulation de charges sur le substrat. Généralement, comme les sections efficaces d’attachement électronique sont grandes à faible température électronique, les ions négatifs ne peuvent pas être créés à basse pression dû à la forte température électronique. Aussi, lorsque le plasma s’éteint après extinction du pulse, les ions négatifs sont créés. Pendant la gravure de motifs, des charges positives s’accumulent au fond des motifs pendant le pulse ON. Puis, pendant le pulse OFF, les ions négatifs réduisent la charge positive. Subramonium et al. [Subramonium04] présentent les plasmas pulsés comme une méthode d’amélioration de l’uniformité pour la gravure ou le dépôt de matériaux.

Des modèles ont été développés pour décrire les plasmas pulsés. En particulier, Ashida et Lieberman [Ashida96][Lieberman96] proposent un modèle global pour le mode continu et le mode ‘puissance pulsée’ en plasma d’argon et Cl₂. Lorsque la puissance est pulsée avec une période courte (<10 μs), la température électronique, T_e , répond faiblement à la modulation de puissance, et la densité électronique, n_e , change peu : les valeurs sont proches des valeurs en plasma continu. En revanche, pour une période longue (>10 μs), n_e et T_e suivent la modulation de puissance. Dans tous les cas, à l’allumage du plasma, T_e augmente d’abord très rapidement à une valeur supérieure au mode continu, pendant que n_e change à peine. Ensuite, T_e chute et n_e augmente, approchant le régime stable. Après l’extinction du pulse, T_e et n_e décroissent à zéro, T_e décroît beaucoup plus rapidement que n_e . Lymberopoulos [Lymberopoulos98] propose un modèle fluide 1D pour étudier les dynamiques spatio-temporelles d’une décharge ICP d’argon dont la puissance source est pulsée. Ramamurthi [Ramamurthi02a] [Ramamurthi02b] développe un modèle pour un plasma pulsé ICP en argon. Edamura et al. [Edamura03] discutent du passage entre les modes inductif et capacitif lorsque le plasma est pulsé.

Par étude numérique, Ono et al. [Ono00] simulent des profils de gravure (gravure de tranchées profondes de silicium en Cl₂), en prenant en compte les dynamiques d’interactions entre le plasma et la surface. En particulier, ces auteurs montrent que la composition chimique des espèces réactives du plasma est modifiée pendant le temps OFF, car T_e est plus faible, et ainsi le

flux d'espèces réactives sur le substrat varie. L'étude temporelle de la chloration de la surface, de la désorption d'atomes de chlore favorisée par les ions, et des produits de gravure SiF_x est effectuée en condition de puissance pulsée. Ainsi, il est montré que le taux de couverture de la surface en chlore dépend fortement de la période du pulse et du rapport cyclique, en raison de la compétition entre adsorption et désorption d'espèces réactives à la surface. Pour des temps courts (fréquence ~ 10 kHz), le bombardement ionique et donc la gravure se poursuivent pendant le temps OFF. Le taux de couverture est plus grand et les vitesses de gravure sont plus faibles lorsque les rapports cycliques sont plus faibles. Pour des temps longs (fréquence ~ 100 Hz), le taux de couverture augmente puis décroît durant une période, il est supérieur aux valeurs en continu. Les vitesses de gravure pendant T_{ON} sont ainsi supérieures aux vitesses de gravure en continu. Par estimation du flux d'ions et de neutres sur le fond, le flanc, et le haut d'une tranchée, le rendement de gravure est trouvé plus grand sur les flancs qu'au fond du motif en mode continu, résultant en une gravure latérale significative. De plus, en mode continu, le phénomène de RIE lag est observé : les motifs étroits se gravent plus lentement. En optimisant le mode pulsé (fréquence, rapport cyclique), l'anisotropie de gravure est considérablement améliorée, et le phénomène de RIE lag est réduit.

Ainsi, lorsque la puissance source est pulsée, un paramètre supplémentaire de contrôle du plasma est ajouté. Les résultats publiés diffèrent en fonction des matériaux à graver, des gaz utilisés, et des conditions de pulse. Toutefois, nous pouvons noter qu'en optimisant le procédé pulsé, selon les objectifs souhaités, il est possible d'améliorer les sélectivités de gravure, d'augmenter l'anisotropie de gravure, ou de réduire le RIE lag.

Suite aux résultats publiés dans la littérature, il nous a semblé intéressant de tester le procédé de « puissance source pulsée » pour la gravure des matériaux low- κ SiOCH poreux et SiCH . Pour ces gravures, la tension de polarisation est également pulsée. Les générateurs de la source et du substrat sont synchronisés pour que les pulses ON source et substrat soient simultanés. Les figure 12 et figure 13 présentent d'une part la vitesse de gravure de ces matériaux et d'autre part la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH , lorsque la puissance source est pulsée à différentes fréquences (de 67 Hz à 800 Hz), telles que le rapport cyclique soit égal à 0,8 pour la figure 12 et 0,33 pour la figure 13. Le rapport cyclique est défini comme le temps pendant lequel une puissance est appliquée divisé par la période du pulse. Nous observons que plus le temps ON diminue, plus la vitesse de gravure des matériaux diminue. D'autre part, pour un rapport cyclique de 0,8, la sélectivité de gravure augmente avec la tension de polarisation. A faible tension de polarisation, la sélectivité de gravure est plus élevée lorsque le temps ON augmente. Cependant, la sélectivité de gravure ne dépasse pas 10 sur la gamme de tension étudiée. En diminuant le rapport cyclique à 0,33, la sélectivité est stable autour de 8 à haute tension de polarisation. A l'inverse du rapport cyclique de 0,8, cette sélectivité augmente lorsque la tension de polarisation est réduite. Toutefois, cette hausse de sélectivité s'effectue au dépend de la vitesse de gravure. Un procédé de gravure rapide des matériaux low- κ et sélectif est recherché. Les premiers résultats en polarisation pulsée présentant de plus grandes potentialités, nous avons préféré focaliser notre attention sur ce procédé (voir paragraphe suivant). Toutefois, en optimisant la fréquence et le rapport cyclique du pulse de la puissance source, il serait peut-être possible d'obtenir de meilleures vitesses de gravure et sélectivité.

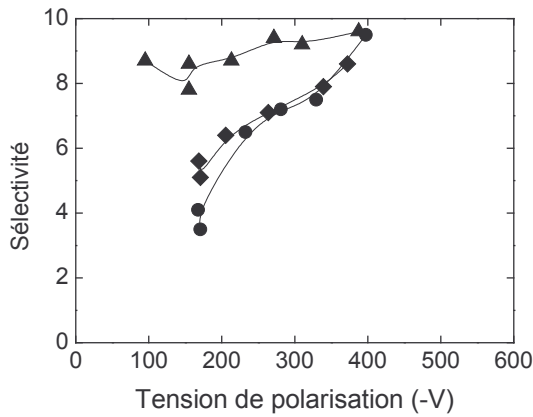
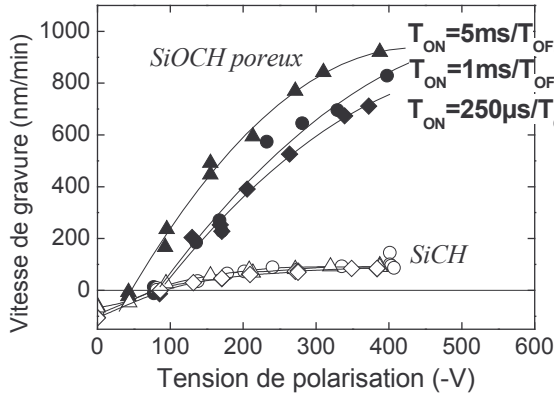


figure 12 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH et de la sélectivité de gravure SiOCH poreux/ SiCH en fonction de la tension de polarisation, en plasma de CHF_3 40 sccm, 1500 W, 7 mTorr pulsé à différentes fréquences et rapports cycliques, tel que le rapport cyclique (T_{ON}/T) soit égal à 0,8.

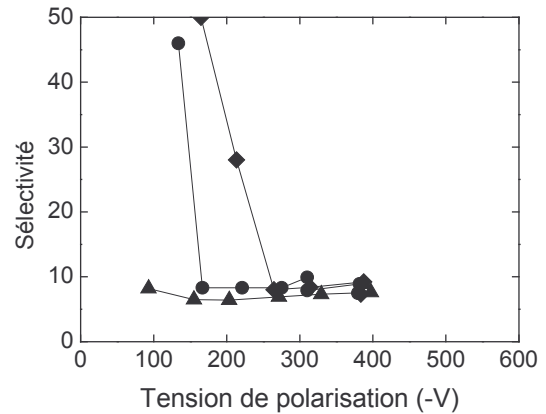
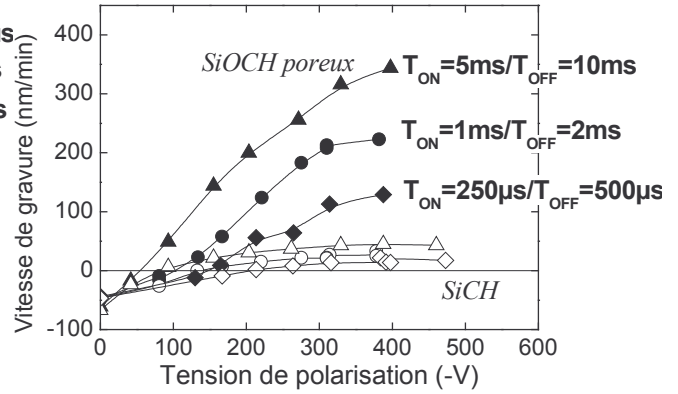


figure 13 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH et de la sélectivité de gravure SiOCH poreux/ SiCH en fonction de la tension de polarisation, en plasma de CHF_3 40 sccm, 1500 W, 7 mTorr pulsé à différentes fréquences et rapports cycliques, tel que le rapport cyclique (T_{ON}/T) soit égal à 0,33

IV. C. Tension de polarisation pulsée

Pour pallier aux défauts observés après gravure des motifs, une autre solution envisagée est non plus de pulser la puissance source, mais de pulser la tension de polarisation V_{pol} . En effet, en pulsant la tension de polarisation, c'est l'énergie des ions qui est pulsée. Ainsi, des phases de fort bombardement ionique à l'énergie $e(V_p - V_{\text{pol}})$ avec V_{pol} la tension de polarisation et V_p le potentiel plasma, sont alternées avec des phases de faible bombardement à l'énergie $e(V_p - V_f)$ avec V_f le potentiel flottant. Cette alternance permettrait d'annuler l'effet de charge observé lors de la gravure de motifs de matériau isolant [Dai03], et d'obtenir des gravures plus anisotropes. Pour expliquer ce dernier point, la figure 14 présente l'évolution typique de la vitesse de gravure d'un matériau (ici SiOCH poreux) en polarisation continue et en plasma fluorocarboné. Deux régimes sont observés. A forte tension de polarisation, la gravure du matériau est effective. Lorsque la tension de polarisation diminue, la vitesse de gravure diminue, jusqu'à atteindre un seuil pour lequel la gravure est nulle. En dessous de cette tension seuil, un dépôt fluorocarboné se forme sur le matériau. Ainsi,

en pulsant la tension de polarisation (cf. figure 15) entre 100 V par exemple et 0 V, des phases de gravure du matériau et de dépôt fluorocarboné sont en principe alternées. Aussi, lors de la gravure de motifs, le dépôt fluorocarboné permettrait de passiver les flancs des motifs.

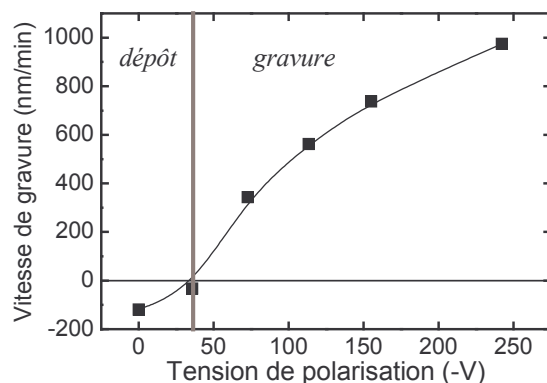


figure 14 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux en plasma de CHF_3 40 sccm, 5 mTorr, 1500 W en fonction de la tension de polarisation. Pour des tensions inférieures à 35 V, un dépôt se forme sur SiOCH. Au-delà de 35 V, la gravure de SiOCH poreux est effective.

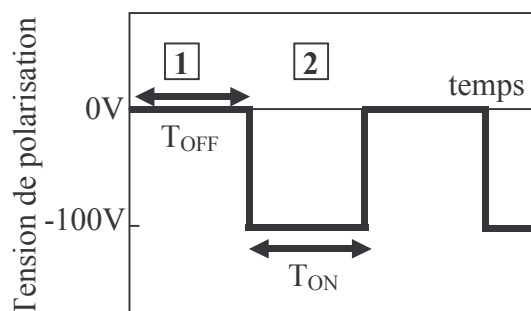


figure 15 : Représentation schématisée du principe de tension de polarisation pulsée. Pendant la phase 1, aucune tension n'est appliquée, un dépôt se forme sur le matériau. Pendant la phase 2, une tension de polarisation est appliquée, la gravure du matériau s'opère.

A notre connaissance, très peu d'articles traitent de la gravure avec une polarisation pulsée. Schaepkens [Schaepkens00] présente des résultats en plasma de CHF_3 à 1400 W et 6 mTorr sur l'effet d'une polarisation de 3,4 MHz pulsée (900 ms à 1 ms) sur la gravure de SiO_2 . Il observe peu d'influence de la fréquence sur la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium. Mais l'influence du rapport cyclique n'est pas négligeable. La vitesse de gravure des matériaux Si, SiO_2 , résine, et dépôt épais fluorocarboné, décroît de la même façon avec le rapport cyclique. La sélectivité de gravure n'est donc pas améliorée. Un modèle mathématique est proposé pour décrire le comportement des matériaux pendant une gravure en polarisation pulsée. Ce modèle suppose le dépôt fluorocarboné pendant le temps OFF T_{OFF} . Puis lorsque la tension est appliquée (T_{ON}), la gravure du film fluorocarboné déposé s'opère initialement suivie de la gravure du matériau. Dans ce modèle, la vitesse de gravure normalisée (Vitesse de gravure en polarisation pulsée / Vitesse de gravure en polarisation continue) ne dépend pas du matériau [Schaepkens00]. Ce modèle décrit correctement la vitesse de gravure en polarisation pulsée. Nous reviendrons sur ce modèle dans le chapitre 5. La gravure de motifs SiO_2 en plasma de C_2F_6 , est réalisée pour plusieurs rapports cycliques. Lorsque le

rapport cyclique est élevé 0,99 (proche du mode continu, 1), le phénomène de RIE lag est observé. Ce phénomène traduit la diminution des vitesses de gravure pour les motifs à fort facteur d'aspect). En diminuant le rapport cyclique à 0,49, et 0,29, le phénomène d'inverse RIE lag est alors observé.

Dans le chapitre 4, nous présenterons l'influence d'une tension de polarisation pulsée sur la gravure des matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, SiOCH poreux en plasma fluorocarboné. Cette première étude du procédé de polarisation pulsée pour la gravure de matériau low- κ a principalement été réalisée en plein champ, dans le but d'obtenir des vitesses de gravure correctes associées à de bonnes sélectivités.

V. But de l'étude

Le travail présenté par la suite s'intéresse principalement à la gravure de SiOCH poreux, ainsi qu'à sa sélectivité vis à vis de SiCH (couche d'arrêt de gravure et/ou masque dur) et SiO₂ (masque dur). Une vitesse de gravure élevée de SiOCH poreux est recherchée, typiquement supérieure à 200 nm/min, ainsi qu'une bonne sélectivité (>5, voire +). Afin de comprendre les mécanismes de gravure du matériau SiOCH poreux, nous nous sommes également intéressés à la gravure du matériau dense SiOCH. Dans le même objectif, la gravure de SiCH est comparé à celle de Si.

Les procédés de gravure ont été réalisés en plasmas fluorocarbonés. Ces plasmas sont électronégatifs, et peuvent par conséquent présenter des zones d'instabilités. Aussi, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des instabilités, en plasma d'oxygène d'abord, puis en plasma fluorocarboné.

Les gravures de Si, SiO₂, SiCH, SiOCH et SiOCH poreux ont été réalisées avec une tension de polarisation continue et pulsée, en plasma à base de CHF₃. L'objectif est d'améliorer la gravure sélective de SiOCH poreux en testant un nouveau procédé de gravure : la gravure en « polarisation pulsée ». Des analyses de surface et du plasma nous permettent d'apporter quelques explications quant aux mécanismes de gravure.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et matériaux de l'étude

Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental ainsi qu'à la description des diagnostics de surface et du plasma utilisés dans cette étude. Pour les analyses de surface, l'ellipsométrie in-situ nous a permis de déterminer les vitesses de gravure des différents matériaux étudiés et la spectroscopie de photoélectrons X quasi in situ de caractériser les éléments chimiques à la surface des matériaux. Les analyses des espèces chimiques présentes dans le plasma ont été réalisées par spectroscopie d'émission optique et spectrométrie de masse. Enfin, des analyses électriques du plasma sont effectuées par sonde de Langmuir et sonde plane.

I. Réacteur de gravure

Le système expérimental utilisé lors de cette étude est schématisé sur la figure 1. La source plasma est une source haute densité basse pression (HDP : High Density Plasma) à couplage inductif (ICP : Inductively Coupled Plasma). Elle se compose d'un dôme en quartz de 180 mm de diamètre et environ 3 mm d'épaisseur. Ce dôme est entouré d'une antenne circulaire, refroidie par une circulation d'eau, et reliée à un générateur Alcatel ARF 2003 13,56 MHz délivrant jusqu'à 2000 W. Un adaptateur d'impédance limite la puissance réfléchie par ajustement des capacités variables. Une circulation d'air permet de refroidir le dôme et évacuer l'ozone formé à son voisinage. De plus, afin de limiter les pertes aux parois et confiner les électrons dans la source, un champ magnétique statique est créé par une bobine placée autour du dôme.

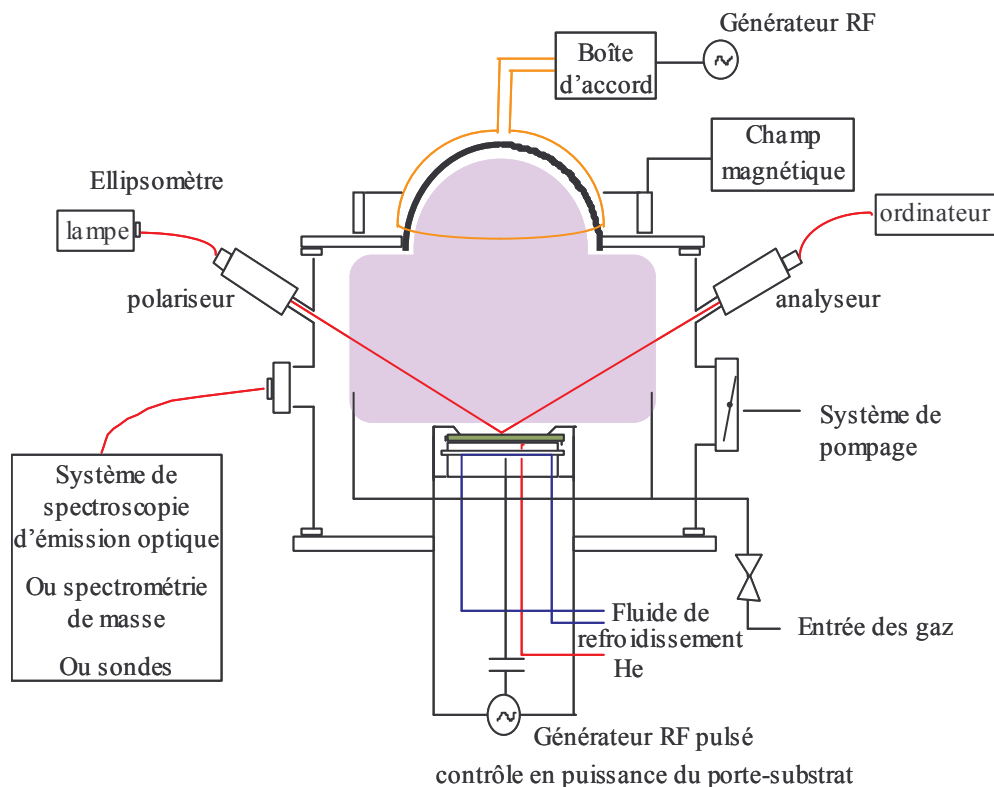


figure 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental

Le plasma, créé au niveau du dôme, diffuse ensuite dans la chambre de diffusion, une enceinte cylindrique en acier inox, de 400 mm de diamètre et 470 mm de hauteur. Cette enceinte est

reliée à une pompe turbomoléculaire Pfeiffer Vacuum TPH 2101 PC, associée à une pompe à palettes DUO 65C d'un débit de 65 m³/h. Le vide limite, mesuré par une jauge à ionisation, est environ 5 10⁻⁷ mbar. Durant un procédé plasma, la pression dans l'enceinte est régulée par une vanne à tiroir asservie par une jauge à capacitance Baratron. Après remise à la pression atmosphérique de l'enceinte, une autre pompe à palettes (DUO 20, débit : 20 m³/h) permet le pompage primaire de l'enceinte. Les gaz sont introduits en deux endroits, diamétralement opposés, à la hauteur du porte-substrat. Les débits sont mesurés par des débitmètres à bille Brooks.

Dans la chambre de diffusion, à 170 mm du bas de la source, un porte-substrat permet d'installer un substrat de 100 mm de diamètre. Ce substrat est maintenu mécaniquement par un anneau de clampage. L'anneau de clampage et le substrat sont reliés à un générateur Dressler CESAR 1325 13,56 MHz fournissant jusqu'à 2500 W. Un boîtier d'adaptation d'impédance limite la puissance réfléchie. La puissance ainsi injectée polarise le substrat en présence d'un plasma. Cette tension négative, créée naturellement par la différence de mobilité entre les ions et les électrons, est appelée tension d'autopolarisation, elle permet le bombardement du substrat par les ions positifs du plasma. De plus, ce générateur permet également de pulser la radio-fréquence 13,56 MHz à des fréquences allant de 1 Hz à 30 kHz avec des rapports cycliques ($rc=T_{ON}/T$) compris entre 0,01 à 0,99. A 10 kHz, le rapport cyclique minimal augmente à 0,15. A 30 kHz, il est de 0,46. La tension d'autopolarisation est soit continue lorsque la radio-fréquence n'est pas pulsée, soit pulsée. Dans ce dernier cas, l'énergie moyenne des ions varie entre $e(V_p - V_f)$ et $e(V_p - V_{pol})$ avec V_p le potentiel plasma, V_f le potentiel flottant, et V_{pol} la tension d'autopolarisation. La tension instantanée est suivie à l'aide d'un oscilloscope Tektronic TDS 340.

Pendant les premières minutes d'un plasma, la température du substrat augmente fortement [Rolland00]. Pour pallier cet échauffement, un dispositif de régulation en température est installé. Un cryostat (HUBER Unistat 385) assure une circulation d'huile silicone thermalisée à 20°C à l'intérieur du porte-substrat. Le contact thermique entre le porte-substrat et l'échantillon est assuré par une injection d'hélium sous 10 mbar.

Les mélanges gazeux utilisés lors de l'étude (CHF₃, CHF₃/H₂, CHF₃/Ar) donnent lieu à des plasmas polymérisants. Un dépôt fluorocarboné se forme alors sur les parois du réacteur. Ce dépôt peut entraîner une dérive du procédé au cours du temps. Aussi, une procédure de nettoyage est nécessaire après chaque plasma fluorocarboné. La procédure choisie consiste en un plasma d'oxygène. La détection de fin de nettoyage est principalement visuelle : le plasma d'oxygène est blanchâtre en début de procédure, il devient rose en fin de nettoyage. Une autre technique de détection de fin de nettoyage se base sur l'observation de la pression. En travaillant à pression constante, la position de la vanne à tiroir est reliée à la quantité d'espèces dans le plasma, et donc au flux d'espèces provenant des parois. Elle se ferme au fur et à mesure du nettoyage, jusqu'à atteindre la même position qu'en plasma éteint. Cette procédure a été préalablement validée par des mesures en spectroscopie d'émission optique sur les raies du CO entre 300 et 350 nm. Pendant le plasma d'oxygène, leur intensité diminue jusqu'à ce que les raies ne soient plus détectables. Après nettoyage, pour assurer la reproductibilité des résultats, un plasma de conditionnement de 5 minutes est réalisé dans les conditions que l'on veut étudier par la suite.

L'enceinte de gravure est équipée de plusieurs diagnostics in-situ, diagnostics de surface que sont l'ellipsométrie et l'XPS, et diagnostics de plasma tels que la spectroscopie d'émission optique, la spectrométrie de masse, la sonde de Langmuir et la sonde plane.

II. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA)

La spectroscopie de photoélectrons X, (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy ou ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique non destructive d'analyse de surface. Lorsqu'un matériau est soumis à une radiation électromagnétique X ou UV, il émet des électrons, les photoélectrons. L'analyse du spectre en énergie de ces électrons éjectés permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de la surface : identification des atomes et détermination des liaisons chimiques.

II. A. Principe

Le processus de photoémission [Spicer58][Berglund64] débute par l'absorption d'un photon X, d'énergie $h\nu$, par un électron d'un niveau de cœur. Ce dernier est arraché de l'atome et acquiert une énergie cinétique E_c . Ce photoélectron est alors transféré vers la surface du matériau. Lors de ce transfert, il peut soit atteindre la surface avec son énergie initiale E_c , soit interagir de manière inélastique avec le solide et arriver à la surface avec une énergie inférieure à E_c , soit encore être absorbé et ne jamais atteindre la surface.

La conservation de l'énergie lors de l'absorption d'un photon X, d'énergie $h\nu$, par les électrons de cœur se traduit par : $h\nu = E_c + E_l$, avec E_c l'énergie cinétique acquise par le photoélectron et E_l l'énergie de liaison de l'électron avant absorption. Les énergies étant référencées par rapport au niveau de Fermi du matériau, un photoélectron qui atteint la surface sans perte d'énergie est émis dans le vide avec une énergie cinétique $E'_c = E_c - \phi_{éch}$ avec $\phi_{éch}$ le travail de sortie de l'échantillon (cf. figure 2). Le spectromètre est en équilibre thermodynamique avec l'échantillon, leurs niveaux de Fermi sont donc égaux. Le travail de sortie du spectromètre $\phi_{spectro}$ est différent de celui de l'échantillon. Il est déterminé par étalonnage, et constitue une constante de l'appareillage.

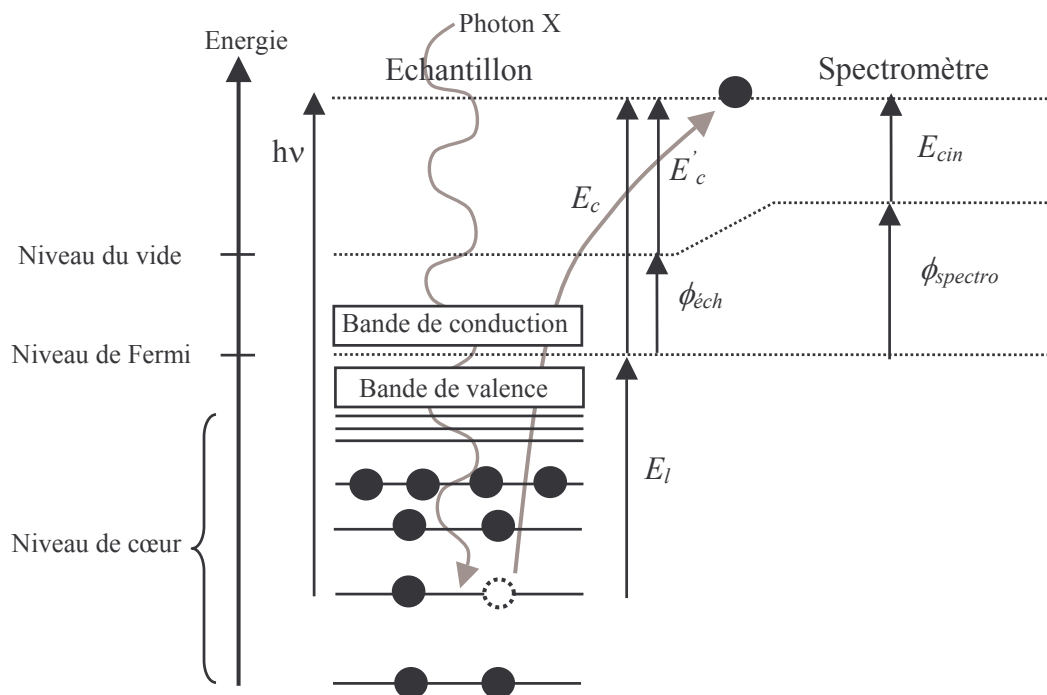


figure 2 : Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$h\nu = E_c + E_l = E'_c + \phi_{ech} + E_l = E_{cin} + \phi_{spectro} + E_l$$

avec E_{cin} l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre. Cette mesure permet alors d'accéder à l'énergie de liaison du niveau de cœur :

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \phi_{spectro}$$

II. B. Dispositif

Le principal dispositif d'analyse XPS utilisé lors de cette étude est un équipement Leybold LH11 installé quasi in situ sur le réacteur de gravure. Un système de transfert sous vide permet de conserver les échantillons gravés à l'abri de l'air et d'une éventuelle contamination. Un manipulateur amène le substrat du réacteur vers un sas intermédiaire, sous vide. Un deuxième manipulateur amène alors le substrat dans la chambre d'analyse, où règne un vide d'environ 10^{-8} mbar. La source X non monochromatique est une anode en magnésium ou en aluminium. Pour cette étude, les analyses ont été effectuées avec l'anode en magnésium. Le faisceau X est créé par bombardement électronique de l'anode : les électrons émis par un filament chauffé sont accélérés vers l'anode sous la tension de 12 kV. Le bombardement de l'anode produit le spectre X du métal considéré. Pour l'anode en magnésium, la contribution principale est la raie $K\alpha_{1,2}$ à 1253,6 eV. La source n'étant pas monochromatique, d'autres raies moins intenses, dites satellites, accompagnent la raie principale. La contribution de ces raies satellites est retirée des spectres par un traitement mathématique. Un analyseur hémisphérique est utilisé avec le mode d'analyse à énergie constante (ou PE : pass energy), permettant ainsi d'obtenir une résolution absolue constante sur l'ensemble du spectre. Une pass energy de 126 eV est fixée pour l'obtention d'un spectre large, et de 50,4 eV pour un spectre détaillé. Dans ce dernier cas, la résolution spectrale est estimée à 1 eV. Le balayage spectral est alors assuré par l'optique d'entrée à retardement variable. Une description plus détaillée du spectromètre a été effectuée par Eon [Eon04].

Le second spectromètre utilisé pendant cette étude est l'Axis Ultra commercialisé par Kratos. Certes, son installation non in situ ne permet pas de s'affranchir de la pollution de surface. Cependant, deux sources X sont montées sur cet appareillage, dont l'une est une source X monochromatisée avec une anode en aluminium. Cette source monochromatique permet non seulement de s'affranchir des raies satellites, mais permet également de réduire la largeur de la raie. La largeur naturelle de la raie $K\alpha$ de l'aluminium est de 0,85 eV (0,7 eV pour le magnésium), après monochromatisation elle vaut 0,3 eV. La résolution en énergie des spectres est alors meilleure. Ce second dispositif a principalement été utilisé pour les analyses angulaires des matériaux SiOCH et SiOCH poreux.

II. C. Analyse des spectres

Chaque spectre XPS est constitué de pics spécifiques des photoélectrons, de pics satellites, de pics caractéristiques des transitions Auger, et d'un fond continu, dont l'origine est essentiellement l'ensemble des électrons secondaires. Les pics photoélectroniques sont dénommés selon le niveau électronique dont ils sont issus. L'énergie de liaison de ces pics permet l'identification des éléments, excepté l'hydrogène et l'hélium. La figure 3 présente le spectre large obtenu après gravure en plasma fluorocarboné d'un matériau organosilicié, SiOCH poreux. Les éléments présents sont, par ordre croissant d'énergie de liaison : le silicium Si 2p (~100 eV), le carbone C 1s (~285 eV), l'oxygène O 1s (~532 eV), le fluor F 1s (~685 eV). Pour chaque pic, un spectre détaillé

est enregistré. Un logiciel permet alors de soustraire la contribution des pics satellites et du fond continu. Plusieurs méthodes permettent d'oter la contribution du fond continu : soustraction d'une droite, méthode de Shirley [Shirley72], méthode de Tougaard [Tougaard97]. Nous avons utilisé la méthode de Shirley, supposant en chaque point du spectre une contribution au fond proportionnelle au nombre d'électrons d'énergie cinétique supérieure. Un changement d'environnement chimique d'un atome entraîne une modification de l'énergie de liaison des niveaux de cœur. Ce déplacement chimique permet de déterminer les différents environnements chimiques d'un élément. A titre d'exemple, cinq environnements sont observés pour le carbone après gravure d'un matériau SiOCH en plasma fluorocarboné : C-F₃ à la position 292,4 eV, C-F₂ à 290,1 eV, C-F à 287,8 eV, C-CF_x à 285,7 eV, et C-Si à 284,3 eV (cf. figure 4).

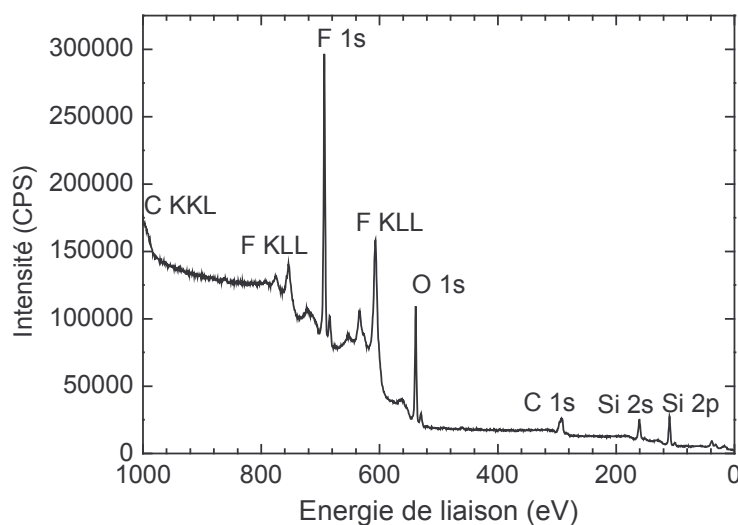


figure 3 : Spectre XPS de SiOCH poreux après gravure en plasma de CHF₃ 1500 W, 5 mTorr, 200 V. L'intensité représente le nombre d'électrons comptés au niveau du détecteur par seconde (CPS, coups par seconde).

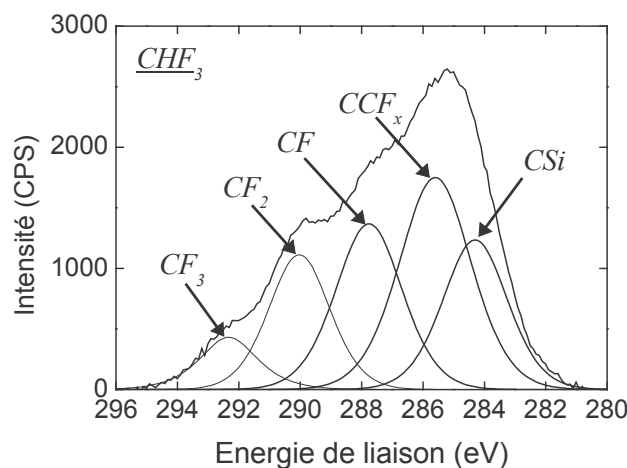


figure 4 : Spectre XPS détaillé du pic C 1s obtenu sur SiOCH poreux après gravure en plasma de CHF₃ 1500 W 5 mTorr 200 V en polarisation continue

Lors de l'analyse d'un matériau isolant, un effet de charge apparaît. Cet effet est dû à la charge positive que laissent en surface les électrons extraits. Cette charge positive est la source d'un

champ électrique qui ralentit les électrons lors de leur sortie. Une augmentation apparente de l'énergie de liaison de quelques électronvolts à plusieurs dizaines d'électronvolts est alors observée sur le spectre. Il est nécessaire de réduire au maximum cet effet, ou tout au moins de le rendre stable pendant le temps de l'analyse. Dans le cas de sources non monochromatiques, la régulation se fait naturellement grâce aux électrons lents émis par la source. Toutefois, après acquisition, les spectres de tous les matériaux ne sont pas correctement positionnés. Les travaux de Eon [Eon04] [Eon06], basés sur le décalage des spectres de SiO₂, PDMS (polydiméthylsiloxane), et PMSQ (polyméthylsilsesquioxane), nous permettent d'obtenir une référence pour les spectres des matériaux étudiés ici, et de corriger les spectres de l'effet de charge. Ainsi, pour l'oxyde de silicium, le pic O 1s est calé à 532,9 eV. En se basant sur ces travaux, les spectres des différents matériaux étudiés sont corrigés, avant et après gravure, de la manière suivante : Le spectre du matériau SiOCH poreux est référencé grâce au pic O 1s positionné à 532,9 eV. Pour le matériau dense SiOCH, le pic O 1s est positionné à 532,3 eV. Enfin, pour le silicium, le pic Si 2p_{3/2} est calé à 99,5 eV. Le spectre du matériau SiCH est alors référencé par rapport à la composante du pic Si 2p provenant du matériau initial, placée à 100,5 eV. Le tableau 1 ci-dessous résume les positions des différents pics avant et après gravure observés sur Si, SiO₂, SiCH, SiOCH, et SiOCH poreux. Le matériau SiCH contient de l'oxygène avant gravure, suite à un court plasma d'oxygène effectué à la fin du dépôt, afin de contrôler l'oxydation de la surface de SiCH sur seulement quelques monocouches. Après gravure, l'oxygène disparaît. Notons que l'écart entre les positions des pics Si 2p et O 1s augmente sensiblement de SiO₂ à SiOCH, passant de 429,5 eV à 430 eV. En effet, cet écart est d'autant plus élevé que le matériau est riche en carbone, et pauvre en oxygène.

tableau 1 : Energie de liaison (eV) des pics photoélectroniques des matériaux Si, SiCH, SiOCH, SiOCH poreux et SiO₂ avant gravure et après gravure en plasma fluorocarboné à base de CHF₃. En gras, apparaissent les pics utilisés comme référence pour corriger les spectres de l'effet de charge.

		Si	SiCH	SiOCH	SiOCH poreux	SiO ₂
Avant gravure	O 1s		532,4	532,3	532,9	532,9
	C 1s		284,0	284,3	284,9	284,9
	Si 2p	99,5 (2p_{3/2}) 100,1 (2p _{1/2})	100,5 (SiC) 102,0 (SiO)	102,3 (2p _{3/2}) 102,9 (2p _{1/2})	103,2 (2p _{3/2}) 103,8 (2p _{1/2})	103,4 (2p _{3/2}) 104,0 (2p _{1/2})
Après gravure	F 1s	687,8	687,5	687,1	687,3	687,4
	O 1s			532,3	532,9	532,9
	CC ou CSi	283,8	283,9	283,9	284,3	284,2
	CCF	286,1	285,7	285,3	285,7	285,9
	CF	288,5	287,9	287,4	287,8	288,2
	CF ₂	290,7	290,2	289,7	290,1	290,4
	CF ₃	293,0	292,6	292,0	292,4	292,7
	Si initial	99,5 100,1	100,5	102,3	103,6	103,4 (2p _{3/2}) 104,0 (2p _{1/2})
	Si interaction	101,1 (SiF) 102,25 (SiF ₂) 103,4 (SiF ₃)	101,8 (SiF) 102,65 (SiF ₂) 103,5 (SiF ₃)	103,3		

Le nombre de photoélectrons émis étant proportionnel au nombre d'atomes émetteurs, la mesure de l'intensité des raies spectrales permet de quantifier la composition du matériau. L'intensité du courant de photoélectrons, pour un élément et un niveau électronique, provenant d'une épaisseur dz , à la profondeur z , s'écrit [Briggs83][Seah84][Hollinger86] :

$$dI = F\Omega_o \frac{d\sigma}{d\Omega} n(z) T \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \vartheta}\right) \frac{dz}{\cos \vartheta} \quad (6)$$

avec :

- F le flux de photons incidents responsable de l'émission
- Ω_o l'angle solide d'acceptance de l'analyseur
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ la section efficace différentielle de photo-ionisation du niveau électronique considéré [Scofield76]
- $n(z)$ la distribution en profondeur de la concentration atomique de l'élément considéré
- T le facteur de transmission du spectromètre
- λ la longueur d'atténuation du photoélectron ou libre parcours moyen de collision inélastique. Ce paramètre dépend de l'énergie cinétique du photoélectron et de la nature du matériau.
- ϑ l'angle d'analyse défini par rapport à la normale à la surface de l'échantillon

En supposant le matériau homogène entre la surface et la profondeur z , de concentration n_o , l'intensité est facilement obtenue par intégration :

$$I = \int_{z=0}^z dI = F\Omega_o \frac{d\sigma}{d\Omega} n_o T \lambda \left[1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \vartheta}\right) \right] \quad (7)$$

En posant $I^\infty = F\Omega_o \frac{d\sigma}{d\Omega} n_o T \lambda$, il vient : $I = I^\infty \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \vartheta}\right) \right]$ (8)

Cette relation permet de montrer que 95% du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda \cos \vartheta$. Les travaux de Tanuma [Tanuma91][Tanuma93] donnent des estimations des libres parcours moyens. Typiquement, dans cette étude, λ est de l'ordre de 30 Å. La profondeur sondée, en analyse normale, est alors d'environ 100 Å. L'intensité infinie I^∞ peut aussi s'exprimer sous la forme $I^\infty = K \cdot f \cdot T \cdot n_o$ avec K une constante regroupant le flux de photons incidents et les termes d'appareillage maintenus constants au cours de l'analyse, f le facteur de sensibilité de l'élément ($f_i = \lambda \cdot d\sigma/d\Omega$), et T la fonction de transmission du spectromètre qu'il faut déterminer avant les mesures [Eon04] et qui dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons, de l'énergie de passage de l'analyseur, de la configuration de l'optique d'entrée, de la géométrie de détection des photoélectrons.

L'XPS permet de quantifier les éléments présents en surface d'un matériau homogène sur l'épaisseur analysée. La quantification est alors relative, puisque la valeur absolue de la plupart des termes donnant l'intensité d'un pic est inconnue. De plus, cette quantification ne tient pas compte de l'hydrogène présent puisque aucun pic caractéristique n'existe pour cet élément. Le calcul des pourcentages atomiques des éléments présents en surface se fait grâce à la formule suivante :

$$\%at_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{I_i / f_i T_i}{\sum_j I_j / f_j T_j} \quad (9)$$

avec i l'élément à quantifier, j l'ensemble des éléments présents, f_i le facteur de sensibilité de l'élément i , T_i le facteur de transmission du spectromètre de l'élément i . Dans le cas d'une couche mince superficielle (dont l'épaisseur est inférieure à la profondeur sondée), la quantification ne peut se faire sans connaître précisément l'épaisseur de cette couche.

Aussi, à partir de l'équation (8), il est possible de déterminer l'épaisseur d'une couche mince (M) sur un substrat (S), si cette épaisseur est inférieure à la profondeur sondée. En supposant une interface abrupte entre le matériau et le substrat, et en supposant une composition homogène du matériau et du substrat, l'intensité d'un pic photoélectronique du substrat est donnée par :

$$I_S = I_S^\infty \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{S/M} \cos \vartheta}\right) \quad (10)$$

avec d l'épaisseur de la couche mince, I_S^∞ l'intensité du pic en l'absence de couche mince, et $\lambda_{S/M}$ la longueur d'atténuation du photoélectron du substrat traversant le matériau M.

Pour un pic photoélectronique de la couche mince M, une relation semblable est obtenue :

$$I_M = I_M^\infty \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{M/M} \cos \vartheta}\right) \right] \quad (11)$$

avec I_M^∞ l'intensité du pic lorsque la couche mince est infiniment épaisse, et $\lambda_{M/M}$ la longueur d'atténuation du photoélectron de la couche mince traversant la couche mince.

Plusieurs difficultés peuvent être rencontrées lors de l'utilisation de ces formules. En particulier, il faut déterminer les intensités infinies I_S^∞ et I_M^∞ . Pour la première relation, il suffit théoriquement de faire une analyse avant traitement et croissance de la couche mince. Pour la seconde, il est quasiment impossible, sauf cas très particulier, d'obtenir sa valeur puisqu'elle nécessite de former une couche épaisse de composition équivalente à la couche mince. Dans le cas d'une gravure par plasma, une couche mince superficielle est produite au cours de la gravure sur le matériau. Or, comme nous le montrerons par la suite, cette couche mince ne peut être considérée similaire à un matériau épais, obtenu en condition de dépôt.

De plus, la longueur d'atténuation exprime la distance moyenne parcourue par l'électron dans le matériau entre deux interactions conduisant à une perte d'énergie. Elle est fréquemment assimilée au libre parcours moyen bien que celui-ci n'intègre pas la diffusion élastique. Cependant, bien que les valeurs absolues ne soient pas connues, les valeurs relatives des libres parcours moyens en fonction de l'énergie de l'électron sont correctes. Les travaux de Tanuma [Tanuma91][Tanuma93][Tanuma97] permettent d'estimer les libres parcours moyens à différentes énergies et pour différents matériaux. Toutefois, il faut rester prudent quant à ces valeurs, puisque les libres parcours moyens dépendent du matériau traversé.

Malgré ces difficultés, l'XPS est une technique de choix pour les analyses de surface, cette technique peu dégradante permet l'analyse d'échantillons isolants, la détection de tous les éléments exceptés H et He, la quantification de différents environnements chimiques. En particulier, ce diagnostic de surface est essentiel pour caractériser (élément présent, liaison formée) les matériaux après gravure. Il a de plus l'avantage de ne pas nécessiter une surface "parfaite" (cristallisée, non rugueuse), ce qui n'est pas le cas après gravure.

III. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface basée sur le changement de polarisation d'une onde électromagnétique incidente après réflexion sur une surface [Azzam77]. A partir des mesures ellipsométriques et de modèles mathématiques, l'épaisseur, les indices optiques n (indice de réfraction) et k (coefficient d'extinction), ou la rugosité d'un matériau peuvent être déterminés. Ce diagnostic optique in situ est très sensible, rapide, non destructif et non perturbateur, il est adapté à l'étude des couches minces.

III. A.Principe et dispositif

Le champ électrique de l'onde incidente peut se décomposer en deux composantes : l'une parallèle au plan d'incidence E_{pi} , l'autre perpendiculaire au plan d'incidence E_{si} (cf. figure 5). L'onde réfléchie se décompose de la même façon en E_{pr} et E_{sr} . Avant réflexion, E_{pi} et E_{si} sont en phase et la polarisation est rectiligne. Après interaction du champ électrique avec la surface lors de la réflexion, les composantes du champ électrique réfléchi changent d'amplitude et de phase. La polarisation du champ électrique après réflexion est alors elliptique. Les composantes de l'onde réfléchie dépendent des composantes de l'onde incidente et des coefficients de réflexion à la surface du matériau r_p et r_s via les relations de Fresnel suivantes :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(i\delta_p) \quad (12)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(i\delta_s) \quad (13)$$

En pratique, la quantité mesurée par ellipsométrie est le rapport ρ des deux coefficients :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp[i(\delta_p - \delta_s)] = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (14)$$

Les angles Ψ et Δ sont les angles ellipsométriques. Au travers des modifications des composantes du champ électrique, ces grandeurs dépendent des propriétés optiques de l'échantillon. Les coefficients de Fresnel peuvent s'exprimer en fonction de l'indice optique de l'échantillon, de l'indice du milieu ambiant, et de l'angle d'incidence.

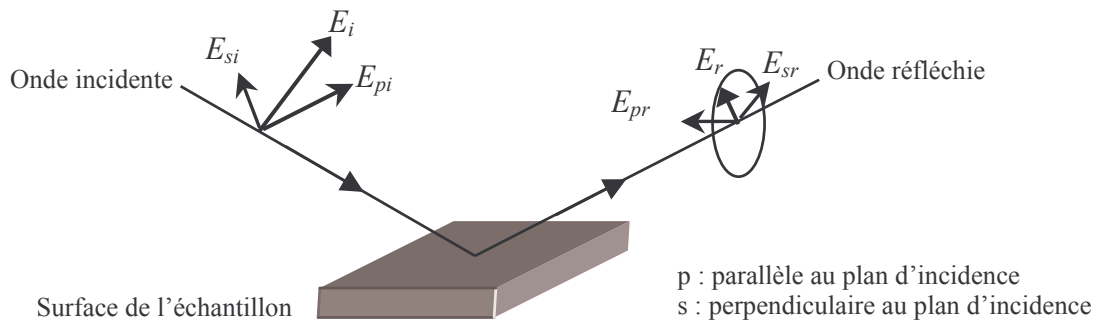


figure 5 : Représentation schématique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface

L'ellipsomètre installé in situ sur le réacteur de gravure est un ellipsomètre multi longueurs d'onde de type M88 Woollam Co. Inc., dont les 88 longueurs d'onde sont réparties entre 281,5 nm (4,4 eV) et 766,5 nm (1,6 eV). L'appareil se compose de quatre éléments principaux, que sont la source, le polariseur, l'analyseur, et le détecteur. La lumière émise par une lampe à arc de Xénon est guidée par une fibre optique jusqu'au polariseur où elle est polarisée rectilignement. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse l'analyseur tournant. La lumière est ensuite dispersée par un réseau sur une barrette de photodiodes, ce qui permet alors de mesurer simultanément le changement de polarisation de la lumière pour les 88 longueurs d'onde. Un tel système permet de faire des mesures relativement rapides (1,6 sec). L'analyse cinétique permet alors d'acquérir plusieurs acquisitions spectroscopiques (pour les 88 longueurs d'onde) au cours du temps. Les variations d'épaisseur des couches sont donc suivies en temps réel, la vitesse de gravure est ainsi déduite.

III. B.Détermination de modèles

Dans le cas général d'un film sur un substrat connu, deux grandeurs sont mesurées Ψ et Δ et trois grandeurs sont à déterminer, à savoir les indices optiques n et k du film ainsi que son épaisseur. Il est alors nécessaire d'introduire un modèle pour l'échantillon. L'analyse des données expérimentales se fait par comparaison avec des courbes simulées, calculées à partir de modèles mathématiques, physiquement plausibles, dont les paramètres sont ajustés pour décrire au mieux les données expérimentales. Ces modèles sont basés sur des équations mathématiques donnant les variations des indices n et k avec la longueur d'onde. Pour les matériaux classiques tels que l'oxyde de silicium et le silicium, pour lesquels les indices optiques sont connus, seule l'épaisseur est à ajuster. Par contre, pour les matériaux de type SiOCH étudiés ici, aucune référence n'existe sur leurs indices optiques. Plusieurs équations paramétriques peuvent être envisagées. Nous avons principalement utilisé le formalisme de Cauchy qui définit les constantes optiques à partir des formules mathématiques (équations de dispersion) suivantes :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m} \quad (15)$$

$$k(\lambda) = \alpha \cdot \exp \left[12400 \cdot \beta \cdot \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma} \right) \right] \quad \text{avec } \lambda \text{ en } \text{\AA} \quad (16)$$

L'application de ce modèle sur des échantillons de type SiOCH avant gravure permet d'ajuster les paramètres A , B , C , α , β , γ et l'épaisseur d caractérisant la couche sur le substrat. La figure 6 présente les indices optiques des matériaux SiCH, SiOCH, et SiOCH poreux. Le matériau SiCH est absorbant dans les faibles longueurs d'onde (énergie élevée). Le matériau SiOCH n'est pas absorbant, son indice d'extinction k est nul. Pour le matériau SiOCH poreux, nous avons utilisé le modèle des milieux effectifs (EMA : Effective Medium Approximation), mélange entre le matériau SiOCH dense, défini précédemment, et du vide. La constante diélectrique effective ϵ est alors déduite des constantes diélectriques des deux phases, SiOCH et vide, (ϵ_1 , ϵ_2), et de la fraction volumique de chacun (f_1 , f_2). Plusieurs modèles existent dont le modèle de Bruggeman [Bruggeman35] que nous avons utilisé :

$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + k_1 \epsilon} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + k_2 \epsilon} = 0 \quad (17)$$

La constante k_i dépend de la forme des inclusions dans le matériau, pour des sphères ce paramètre vaut 2. Le matériau SiOCH poreux, ainsi modélisé, présente une porosité de 40%.

Après avoir défini les modèles pour les différents matériaux, ils sont utilisés lors de la gravure des matériaux. Seule l'épaisseur est un paramètre variable, la vitesse de gravure des matériaux est alors déterminée.

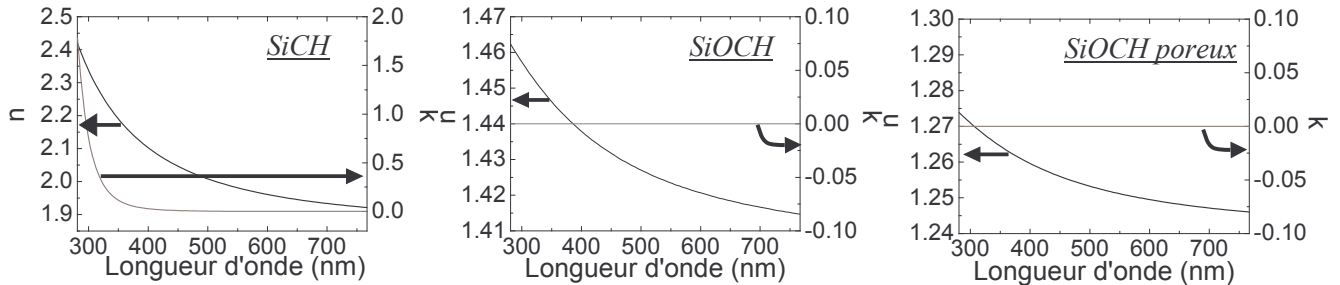


figure 6 : Indices optiques n et k en fonction de la longueur d'onde pour les matériaux SiCH, SiOCH et SiOCH poreux avant gravure

III. C.Limites de l'ellipsométrie

Notre système ellipsométrique permet de mesurer 88 longueurs d'onde simultanément sur une gamme de 485 nm : la résolution en longueur d'onde est de 5,5 nm. La résolution temporelle lors de nos mesures est estimée à environ 1,6 sec. Ainsi, lors des analyses cinétiques, l'épaisseur d'un matériau au cours de la gravure est déterminée toutes les deux secondes. Bien que long, ce temps permet de suivre la plupart des phénomènes de gravure ou de dépôt. Une acquisition suffisamment longue permet de déterminer assez précisément la vitesse de gravure du matériau. La principale difficulté liée à cette technique est la détermination de modèles. Cette étape est cruciale et particulièrement complexe. Toutefois, une fois le modèle établi, l'ellipsométrie est fiable et rapide.

Lors de la gravure des matériaux en plasma fluorocarboné, un film polymérique fluorocarboné se forme à leur surface. Son épaisseur est un paramètre important en particulier pour déterminer les mécanismes de gravure. Ainsi, un modèle ellipsométrique multicouches permet d'obtenir les épaisseurs du matériau et du film fluorocarboné. Notons que l'analyse de systèmes multi-couches est possible uniquement si les matériaux présentent des propriétés optiques suffisamment différentes. Le modèle ellipsométrique du film fluorocarboné a été déterminé sur un film épais déposé à 0 V dans les mêmes conditions plasma que celles utilisées pendant la gravure. Certes, comme nous le verrons par la suite, un dépôt fluorocarboné épais est différent en terme de composition d'un film mince. Toutefois, en première approximation, ce modèle nous permet d'estimer l'épaisseur fluorocarbonée sur les matériaux Si, et SiCH. En effet, ces deux matériaux ont des indices optiques suffisamment différents de celui du film fluorocarboné pour permettre la détermination des deux épaisseurs, du film fluorocarboné et du matériau. A titre d'exemple, à 633 nm, l'indice optique complexe du silicium est $\tilde{n}_{Si} = n - i.k = 3,94 - i.0,05$. A cette longueur d'onde, SiCH est faiblement absorbant, son indice est $\tilde{n}_{SiCH} = n = 1,94$. L'indice de réfraction déterminé pour le film fluorocarboné est de l'ordre de 1,40 selon les plasmas. Pour l'oxyde de silicium ($n=1,45$), SiOCH ($n=1,42$), et SiOCH poreux ($n=1,25$), il n'a pas été possible de déterminer l'épaisseur d'une couche fluorocarbonée après gravure. En effet, les indices de réfraction de ces matériaux sont trop proches de ceux du film fluorocarboné, l'ellipsométrie ne distingue pas le film fluorocarboné du matériau lui-même.

IV. Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (OES : Optical Emission Spectroscopy) est un diagnostic plasma très utilisé car il est relativement facile à mettre en œuvre et non perturbateur. La technique est basée sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma et permet d'identifier les espèces excitées radiatives présentes dans le plasma. Le principe de détection des espèces atomiques et moléculaires repose sur la désexcitation radiative d'une espèce X^* du plasma qui produit un photon d'énergie $h\nu$ selon le processus : $X^* \rightarrow X + h\nu$. Dans un plasma, les espèces excitées représentent une faible partie des espèces du plasma, la plupart d'entre elles étant à l'état fondamental. L'analyse quantitative est très difficile et repose sur la relation existant entre l'intensité d'émission d'une raie provenant de la désexcitation d'une espèce excitée et de la densité de cette même espèce dans son état fondamental.

IV. A. Dispositif

Le dispositif expérimental est constitué d'un ensemble de transport du signal lumineux, d'un monochromateur et d'un système de détection. La lumière émise par le plasma est transmise à travers un hublot en verre, situé sur la chambre de diffusion. Une fibre optique assure le transport du signal lumineux depuis le plasma jusqu'à la fente d'entrée du monochromateur. Le monochromateur utilisé est un spectromètre Jobin-Yvon HR 640 de 640 mm de focale. Ce dispositif, muni de deux réseaux 600 traits/mm et 1200 traits/mm, est de configuration Czerny-Turner. La détection est assurée soit par un photomultiplicateur, soit par une barrette de photodiodes. C'est ce dernier mode de détection que nous avons utilisé. La barrette de 1024 photodiodes reçoit simultanément l'intégralité du spectre transmis par le réseau.

IV. B. Actinométrie

La spectroscopie d'émission optique est une méthode d'une grande sensibilité. Cependant, la détection d'espèces excitées dépend de la densité électronique n_e , et de la distribution en énergie des électrons $F(\varepsilon)$. Ces grandeurs résultent de toutes les interactions au sein du plasma. Ainsi, l'interprétation des intensités des raies d'émission est délicate. En introduisant un témoin neutre, l'actinomètre, en quantité connue et faible, l'intensité des raies émises peut être reliée à la concentration des espèces dans leur état fondamental. Dans notre cas, l'actinomètre utilisé est l'argon. La concentration de l'espèce X dans son état fondamental est estimée grâce au rapport de l'intensité de la raie de l'espèce réactive I_X et de l'actinomètre I_{Ar} par la formule :

$$[X] \propto \frac{I_X}{I_{Ar}} [Ar]$$

Cependant, la validité de cette relation repose sur les trois hypothèses suivantes :

- Ar^* et X^* sont formés par impact électronique à partir de leurs états fondamentaux :
$$X + e^- \rightarrow X^* + e^-$$
- le dépeuplement de l'espèce excitée se fait par émission spontanée d'un photon sans que celui-ci ne soit réabsorbé par le plasma :
$$X^* \rightarrow X + h\nu$$
- les sections efficaces d'excitation de X et de Ar ont une énergie de seuil voisine et une forme similaire en fonction de l'énergie des électrons.

Lorsque les deux premières hypothèses sont vérifiées, l'intensité de la raie I_X est reliée à la concentration de l'espèce X $[X]$ dans son état fondamental par la relation :

$$I_X = C_X \cdot n_e \cdot [X] \cdot k_{eX}$$

avec C_X une constante regroupant la réponse spectrale du dispositif et les données physiques caractérisant la transition considérée pour l'espèce X, et k_{eX} le coefficient d'excitation qui est fonction de la section efficace d'excitation $\sigma_{ex}(\varepsilon)$ de seuil ε_{ex} et de la fonction de distribution en énergie $F(\varepsilon)$:

$$k_{eX} = \int_{\varepsilon_{ex}}^{\infty} \left(\frac{2\varepsilon}{m_e} \right)^{1/2} \cdot F(\varepsilon) \cdot \sigma_{ex}(\varepsilon) \cdot d\varepsilon$$

En écrivant $I_{Ar} = C_{Ar} \cdot n_e \cdot [Ar] \cdot k_{eAr}$, le rapport des intensités des raies de l'espèce suivie et de l'actinomètre devient :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{C_X}{C_{Ar}} \frac{[X]}{[Ar]} \frac{k_{eX}}{k_{eAr}}$$

Si la troisième hypothèse est vérifiée, $k_{eX} \propto k_{eAr}$, alors $\boxed{\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{C_X}{C_{Ar}} \frac{[X]}{[Ar]} \frac{k_{eX}}{k_{eAr}} \propto \frac{[X]}{[Ar]}}$.

IV. C. Validité de l'actinométrie pour les différentes espèces détectées

En réalité, peu d'espèces excitées détectées proviennent directement de l'état fondamental et répondent aux hypothèses présentées ci-dessus. Néanmoins, la raie d'argon choisie (750,4 nm) vérifie les deux premières hypothèses. Ainsi, si l'espèce X vérifie également les deux premières hypothèses, le calcul I_X/I_{Ar} est alors indépendant des variations de la population électronique dans la phase gazeuse. L'évolution du rapport I_X/I_{Ar} est ainsi proportionnelle à l'évolution de la concentration de l'espèce X.

Pour le suivi de l'actinomètre, nous avons donc choisi la raie atomique de l'argon à 750,4 nm. Elle correspond à une énergie seuil de $\varepsilon_{ex}=13,47$ eV. Pour les mesures actinométriques, un débit de 0,5 sccm d'argon est ajouté au gaz, ce qui correspond à environ 1,23% du débit total de gaz injecté. Pour les mélanges contenant de l'argon, une renormalisation du rapport actinométrique est effectuée pour avoir des valeurs comparables à celles d'un débit équivalent de 0,5 sccm :

$$\left(\frac{I_X}{I_{Ar}} \right)_{norm} = \frac{I_X}{I_{Ar}} \frac{\%Ar \text{ dans le mélange}}{\%Ar \text{ de référence}}$$

Les espèces détectées et suivies dans nos plasmas à base de CHF₃ sont la raie atomique du fluor F* à 703,7 nm, la raie moléculaire de CF* à 202,4 nm, et celle de CF₂* à 251,9 nm, et les raies atomiques et moléculaires de H_γ* et CH* respectivement à 434,0 et 431,5 nm.

Nous faisons l'hypothèse que la raie F* détectée provient directement de l'excitation du fluor atomique, l'intensité de la raie est par conséquent proportionnelle à la concentration en fluor dans la phase gazeuse. Cette technique a été largement étudiée et validée, elle est maintenant admise pour le suivi de la concentration en fluor atomique dans les plasmas basse pression haute densité

[Coburn80]. Le seuil en énergie pour l'excitation du fluor atomique à 703,7 nm est de $\varepsilon_{ex}=14,75$ eV, il est relativement proche de celui de la raie d'argon à 750,4 nm.

Pour les raies CF^* et CF_2^* , leur provenance directe de l'état fondamental n'est pas prouvée. Les seuils d'excitation de CF et CF_2 sont respectivement de 6,1 et 4,5 eV. Ces seuils sont trop faibles par rapport à celui de l'argon pour pouvoir valider la troisième hypothèse. Cependant, Kiss et al. [Kiss92] ont montré la validité de l'actinométrie pour ces deux espèces à haute pression (500 et 1000 mTorr). Par ailleurs, Gaboriau a vérifié, dans notre réacteur et en plasma de C_2F_6 avec différents pourcentages de méthane, que l'évolution des rapports CF_2^*/Ar^* et CF^*/Ar^* est en accord avec celle des radicaux CF_2 et CF détectés par spectrométrie de masse [Gaboriau01]. Nous considérons donc que les rapports CF_2^*/Ar^* et CF^*/Ar^* sont représentatifs de l'évolution des radicaux CF_2 et CF.

La bande moléculaire CH^* (431,5 nm) est généralement attribuée à l'excitation dissociative de la molécule de CH_4 [Aarts71][Pastol89]. Cependant, nous la détectons en plasma de CHF_3 , ce qui laisse à penser que la raie CH^* peut aussi provenir de l'excitation dissociative de CHF_3 et plus généralement des espèces CH_x . Nous pouvons donc suivre l'évolution relative de l'intensité de la raie CH^* pour évaluer le comportement des espèces hydrocarbonées lors de l'addition d'hydrogène ou d'argon à CHF_3 .

La raie $H\gamma^*$ (434,0 nm) est une des raies de l'hydrogène atomique de la série de Balmer. Les raies $H\beta^*$ (486,2 nm) et $H\alpha^*$ (656,3 nm) sont aussi détectées. Dans certaines conditions, ces raies proviennent essentiellement de l'excitation dissociative de la molécule H_2 plutôt que de l'excitation de l'atome H dans son état fondamental [Feurprier97]. Par ailleurs, H^* peut également provenir de l'excitation dissociative de CHF_3 . A priori, $H\gamma^*$ provient essentiellement de l'excitation de H. En revanche, $H\alpha^*$ provient de l'excitation directe de H uniquement lorsque la quantité d' H_2 dans le plasma est faible, et que le taux de dissociation de H_2 est élevé. Dans le cas contraire, $H\alpha^*$ provient également de l'excitation dissociative de H_2 [Lafosse05].

V. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse du plasma qui permet l'identification des espèces neutres et ioniques présentes dans la décharge. Ce diagnostic, très répandu, peut être utilisé pour la détection de fuites, l'analyse de la pureté d'un gaz et pour l'analyse des plasmas. La spectrométrie de masse permet d'analyser les ions et les espèces neutres et radicalaires de la décharge en les triant en fonction de leur masse. Dans notre cas, l'appareil comporte également un analyseur en énergie qui permet de déterminer l'énergie des ions.

V. A. Description du dispositif

Le spectromètre de masse utilisé au laboratoire est un Balzers PPM 421. L'orifice d'entrée du spectromètre est situé 2 cm au dessus du substrat. Le pompage du spectromètre est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers (TMU 065) assistée par une pompe primaire sèche. La mesure de la pression est effectuée par une jauge Pirani et une jauge à cathode froide. Les espèces neutres et ioniques sont extraites du plasma par un orifice de 100 μm de diamètre. De façon schématique, le spectromètre est constitué d'une chambre d'ionisation, d'un analyseur en énergie (0 à 500 eV), couplé à un filtre de masse quadripolaire (1 à 512 uma), et d'un système de détection. Une série de potentiels ajustables permet à partir du logiciel de commande d'optimiser les conditions de détection.

Les espèces neutres du plasma doivent être ionisées pour pouvoir être analysées par le quadropole de masse, ceci est réalisé dans **la chambre d'ionisation**. L'ionisation est réalisée par un faisceau d'électrons produit par effet thermoélectronique à partir d'un filament en iridium thorié - ThO_2 . Ces électrons sont alors accélérés par une différence de potentiel qui permet de fixer leur énergie cinétique entre 8 et 120 eV avec une dispersion de 0,5 eV. Il est possible de conserver le courant d'émission constant (entre 0,1 et 2 mA) grâce à un système d'autorégulation du courant circulant dans le filament. Dans notre étude, un courant d'émission de 0,5 mA avec une énergie cinétique fixée à 25 eV a été utilisé pour détecter les radicaux de 1 à 150 uma. De plus, la possibilité de diminuer l'énergie des électrons est la base de la technique d'ionisation près du seuil. Pour cette technique, le courant d'émission est fixé à 0,2 mA afin d'acquérir un signal à faible énergie. L'ensemble de la chambre d'ionisation est porté à un potentiel supérieur au potentiel plasma afin de repousser les ions positifs provenant du plasma. Ceci supprime toute contribution des ions du plasma pour ne conserver que le signal associé aux neutres ionisés dans la chambre d'ionisation.

Le filtre en énergie est du type double miroir cylindrique (CMA, Cylinder Mirror Analyser). Il permet un balayage en énergie de 0 à 500 eV avec une résolution de 0,3 eV. Les ions sont accélérés sous la même différence de potentiel, réglable, pour avoir une énergie compatible avec le filtre en énergie.

L'élément principal du spectromètre est **le filtre quadripolaire** dont le rôle est de séparer les ions de masses différentes. Le principe de séparation est basé sur le fait que l'accélération et la trajectoire des ions, sous l'effet d'un champ électrique, est fonction du rapport masse/charge, m/e . Ce filtre est composé de quatre barreaux cylindriques en molybdène de 200 mm de longueur et 8 mm de diamètre. Le champ électrique créé au centre fixe les conditions de stabilité ou d'oscillation des trajectoires ioniques. L'inconvénient des filtres quadripolaires est d'avoir un facteur de transmission qui diminue aux masses m/e élevées. Cependant, la conception du spectromètre que nous utilisons permet d'améliorer la transmission du quadropole de masse pour des valeurs élevées du rapport m/e en modifiant un paramètre de contrôle, le potentiel de l'enceinte qui entoure les barreaux du quadropole et l'orifice d'entrée.

A la sortie du filtre de masse, les ions sont déviés vers **le détecteur** qui est un multiplicateur d'électrons secondaires à dynodes où le signal est amplifié et enregistré. Le détecteur est situé perpendiculairement à l'axe du spectromètre pour éviter la détection de particules parasites (électrons, métastables, neutres rapides).

V. B. Etude des neutres

Pour comprendre les mécanismes de gravure, il est nécessaire d'avoir une cartographie du plasma la plus exhaustive possible. Aussi, dans un premier temps, nous avons focalisé notre attention sur la détection des neutres par la méthode des spectres de fragmentation pour avoir une indication qualitative sur les espèces présentes dans les différents types de plasma étudiés. Ensuite, nous avons utilisé la méthode des potentiels d'apparition près du seuil pour tenter d'obtenir les densités absolues de certains radicaux.

B. 1. Méthode des spectres de fragmentation

Habituellement, pour l'analyse des neutres, les spectres de fragmentation des molécules sont donnés pour une énergie des électrons de 70 eV. Dans ce cas, les neutres sont très dissociés, de nombreuses espèces apparaissent. Nous avons choisi une énergie d'impact du faisceau électronique de 25 eV de manière à limiter dans la mesure du possible la fragmentation des espèces.

Sur les spectres enregistrés sans gaz, on détecte la présence d'impuretés telles que l'eau et ses fragments ($m/e=1, 2, 17, 18$), le CO ($m/e=28$) liée à l'atmosphère résiduelle du réacteur. La présence de ces espèces s'explique en partie par les procédures de nettoyage effectuées entre deux acquisitions. Ces pics se retrouvent sur tous les spectres avec ou sans plasma mais leur contribution est négligeable par rapport aux pics correspondants aux espèces issues de la dissociation du gaz précurseur.

Les spectres réalisés avec gaz en plasma OFF permettent de mettre en évidence les espèces caractéristiques de la molécule de départ. Le tableau 2 regroupe les principaux ions détectés correspondant à l'ionisation directe et dissociative de la molécule mère CHF_3 .

tableau 2 : Ions détectés par spectrométrie de masse en plasma OFF de CHF_3 40 sccm, 5 mTorr, avec une énergie des électrons de 25 eV

Ion détecté	m/e
CHF_3^+	70
CF_3^+	69
CHF_2^+	51
CF_2^+	50
CF^+	31
HF^+	20
H_2^+	2

Pour un plasma de CHF_3 pur, le spectre de masse en neutres est présenté sur la figure 7. Les principales espèces neutres sont alors présentées dans le tableau 3. Les espèces dominantes en plasma de CHF_3 pur, obtenues à partir des données brutes, i.e. sans correction du facteur de transmission du spectromètre de l'espèce, sont les radicaux CF_3 et CHF_2 . Les espèces CF_x sont ensuite les espèces les plus nombreuses. Enfin, nous observons une polymérisation des espèces avec la présence de molécules de type C_xH_y , et $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$.

En théorie, il est possible à partir d'un spectre de fragmentation des neutres de déterminer la concentration d'une espèce. Cette technique requiert la connaissance des sections efficaces d'ionisation à 25 eV dans notre cas ainsi que les spectres de fragmentation des différentes espèces détectées. Cette dernière information est disponible pour la molécule CHF_3 mais ne l'est pas pour les fragments CF_x . Ceci rend impossible par exemple le calcul de la densité de CF_2 puisque ce fragment peut à la fois provenir de la dissociation de CHF_3 , et CF_3 , fragment pour lequel il n'existe aucune table de fragmentation.

De même, on détecte sur les spectres de fragmentation réalisés en plasma ON des espèces relatives aux produits de gravure de la silice provenant du dôme. Ces produits de gravure et leurs fragments conduisent aux espèces ioniques suivantes : CO^+ , CO_2^+ , COF^+ , SiF^+ , COF_2^+ . Ces pics n'ont donné lieu à aucune étude spécifique.

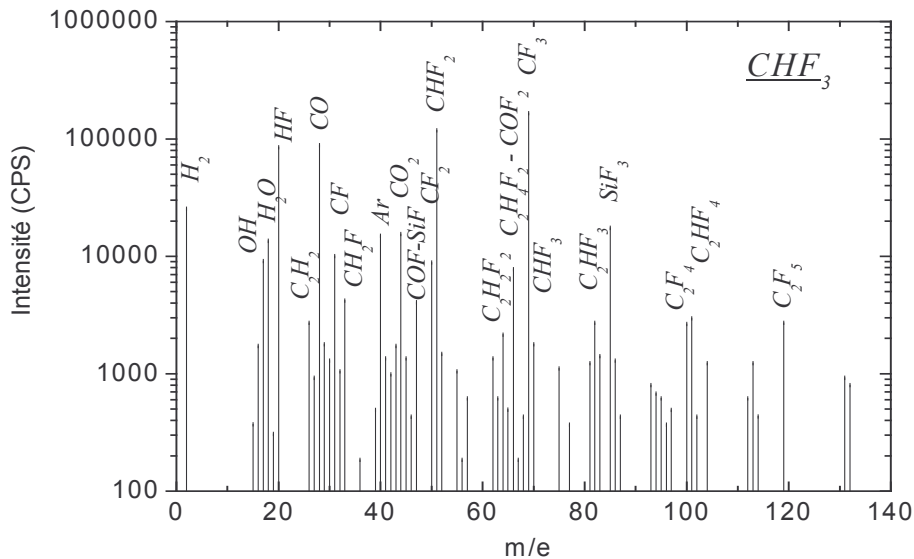


figure 7 : Spectre de neutres obtenu en plasma de CHF_3 40sccm 1500W 5mTorr pour une énergie du faisceau électronique de 25 eV

Pour calculer le taux de dissociation de CHF_3 , en plasma de CHF_3 pur ou additionné d'argon ou d'hydrogène, nous avons utilisé les aires des pics principaux du spectre de neutres correspondants respectivement à la masse 51 (CHF_2) et à la masse 69 (CF_3). A 25 eV, le signal de CHF_2^+ provient essentiellement de l'ionisation dissociative de CHF_3 dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Le rapport des intensités en plasma allumé (I_{ON}) et éteint (I_{OFF}) donne ainsi la valeur du taux de dissociation de CHF_3 selon la formule :

$$\tau = 1 - I_{\text{ON}} / I_{\text{OFF}}$$

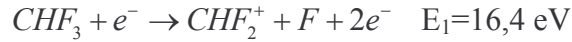
tableau 3 : Espèces ioniques principales détectées sur le spectre en masse des neutres en plasma ON de CHF₃ 40 sccm 1500 W 5 mTorr, avec un faisceau électronique de 25 eV

Famille	Ion détecté	m/e	Molécules parentes stables
H	H ₂ ⁺	2	H ₂
F	HF ⁺	20	HF
O	OH ⁺	17	H ₂ O
	H ₂ O ⁺	18	H ₂ O
CO	CO ⁺	28	CO ₂
	CO ₂ ⁺	44	CO ₂
CF _x	CF ⁺	31	CHF ₃ , CF ₄ ,
	CF ₂ ⁺	50	CHF ₃ , CF ₄ , C ₂ F ₆ , C ₂ F ₄
	CF ₃ ⁺	69	CHF ₃ , CF ₄ , C ₂ F ₆ , C ₂ F ₄
C _x H _y	CH ⁺	13	CH ₄
	CH ₂ ⁺	14	CH ₄ ,
	CH ₃ ⁺	15	CH ₄ , CH ₃ F
	CH ₄ ⁺	16	CH ₄
	C ₂ H ₂ ⁺	26	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
C _x H _y F _z	CHF ₂ ⁺	51	CHF ₃ , CH ₂ F ₂
	CH ₂ F ₂ ⁺	52	CH ₂ F ₂
	CHF ₃ ⁺	70	CHF ₃
	C ₂ H ₂ F ₂ ⁺	64	C ₂ H ₂ F ₂
	C ₂ H ₄ F ₂ ⁺ -COF ₂ ⁺	66	C ₂ H ₄ F ₂
	C ₂ HF ₃ ⁺	82	C ₂ H ₂ F ₄
	C ₂ F ₄ ⁺	100	C ₂ F ₄
	C ₂ HF ₄ ⁺	101	C ₂ H ₂ F ₄
	C ₂ F ₅ ⁺	119	C ₂ F ₆
Gravure	CO ⁺	28	CO ₂
	Si ⁺	28	SiF ₄
	COF ⁺	47	COF ₂
	SiF ⁺	47	SiF ₄
	SiF ₃ ⁺	85	SiF ₄

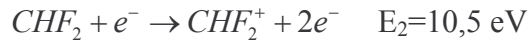
B. 2. Méthode du potentiel d'apparition près du seuil

La détection et la détermination de la concentration des radicaux dans un plasma sont basées sur le principe d'ionisation près du seuil, ou potentiel d'apparition [Sugai92][Singh00]. Le potentiel d'apparition est défini comme l'énergie minimale que doit avoir un électron pour produire un ion particulier à partir d'une espèce neutre donnée. Cette technique repose sur le fait que le seuil d'ionisation d'un radical est différent selon que celui-ci est créé par ionisation directe du radical ou par ionisation dissociative d'une molécule plus lourde. Le principe consiste donc à faire varier l'énergie du faisceau électronique de manière à n'ioniser que les radicaux produits dans le plasma.

La figure 8 présente l'évolution de l'intensité détectée pour l'ion CHF_2^+ en fonction de l'énergie des électrons avec et sans plasma, en mélange CHF_3/H_2 . L'énergie des électrons est calibrée par comparaison avec le seuil d'ionisation de l'argon (15,7 eV) mesuré parallèlement à chaque expérience. Lorsque le plasma est éteint, seule la molécule CHF_3 est présente dans le réacteur. L'ion CHF_2^+ provient donc de l'ionisation dissociative de la molécule CHF_3 suivant la réaction [Hobrock64][Christophorou97] dont le seuil en énergie est E_1 :



Lorsque le plasma est allumé, le signal obtenu présente tout d'abord un signal au-delà de E_1 de plus faible amplitude que le précédent dû à la plus faible concentration en molécules CHF_3 par dissociation du gaz au sein de la décharge. Le signal détecté pour une énergie du faisceau électronique comprise entre E_1 et E_2 provient uniquement de l'ionisation directe du radical CHF_2 issu du plasma selon le processus [Goto94] :



Sur la figure 8, aucun signal n'est détecté en-dessous d'une énergie des électrons de 13 eV, alors que le seuil d'ionisation directe de CHF_2 est plus bas en énergie. Ceci peut s'expliquer par le fait que le spectromètre de masse utilisé dans cette étude présente un faible rapport signal/bruit.

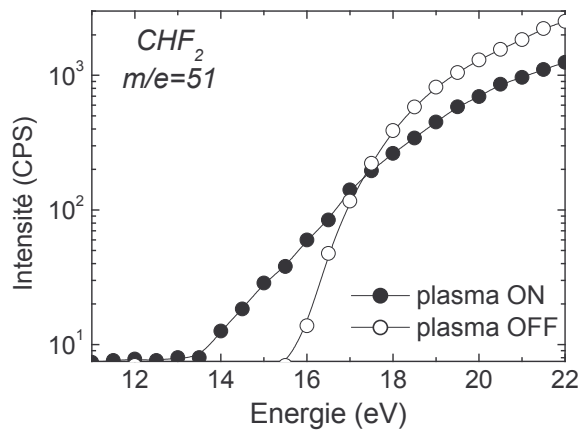


figure 8 : Détection du radical CHF_2 en plasma de CHF_3/H_2 (75%-25%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

Une méthode d'exploitation des mesures, communément utilisée, consiste à considérer les aires des différents signaux obtenus par la méthode d'ionisation près du seuil successivement en plasma OFF et plasma ON. En effet, la différence des aires sous les courbes avec et sans plasma, pour une énergie des électrons comprise entre les énergies seuil E_1 et E_2 , est directement proportionnelle à la concentration en radicaux dans le plasma.

Une seconde méthode peut être utilisée pour le suivi semi-quantitatif des espèces radicalaires présentes dans le plasma. Cette méthode repose sur l'hypothèse que près du seuil d'ionisation, la section efficace d'ionisation d'une espèce X peut être décrite par une loi linéaire en fonction de l'énergie des électrons [Wannier53] [Mark75].

Par ailleurs, l'intensité du signal détecté par spectrométrie de masse est donnée par :

$$S = \alpha I_e \sigma[X] \quad (18)$$

avec S le signal mesuré en coups par seconde (CPS), I_e le courant électronique dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, σ la section efficace du processus d'ionisation, α le produit de facteurs liés à la géométrie du système, la sensibilité du filtre ainsi que celle du détecteur, et $[X]$ la densité de l'espèce X dans la chambre d'ionisation.

D'après cette équation, près du seuil d'ionisation, la pente du signal est proportionnelle au produit de la pente de la section efficace d'ionisation et de la densité en espèces X . Par conséquent, la pente du signal mesurée près du seuil d'ionisation peut être utilisée pour estimer la concentration du radical X lorsque la pente de la section efficace est connue. Cette méthode a été utilisée par Gaboriau [Gaboriau01] [Gaboriau06] pour la détermination des concentrations relatives des radicaux CF , CF_2 , CF_3 , CH_3 , et CHF_2 en plasma de C_2F_6 et C_2F_6/CH_4 . Dans notre étude, le rapport signal sur bruit est faible, et la détermination des pentes au voisinage du seuil est difficile. Nous avons préféré utiliser la différence des aires sous les courbes avec et sans plasma entre les seuils des réactions d'ionisation directe du radical X : $X \rightarrow X^+$, et d'ionisation dissociative de la molécule parente XY : $XY \rightarrow X^+$. L'équation (18) devient :

$$\int_{E_s^{X \rightarrow X^+}}^{E_s^{XY \rightarrow X^+}} (S_{ON} - S_{OFF}) dE = \alpha I_e [X]^{ON} \cdot \int_{E_s^{X \rightarrow X^+}}^{E_s^{XY \rightarrow X^+}} \sigma dE \quad (19)$$

$$\text{soit} \quad A^{X \rightarrow X^+} = \alpha I_e [X]^{ON} A^{\sigma_X} \quad (20)$$

avec $A^{X \rightarrow X^+}$ la différence d'aire sous les courbes avec et sans plasma provenant de l'ionisation de l'espèce X , A^{σ_X} l'aire de la section efficace du processus d'ionisation de l'espèce X . Pour s'affranchir des paramètres inconnus (α), le signal est normalisé par celui de l'argon en plasma OFF à 20 eV [Singh00] [Gaboriau06] :

$$S_{Ar^+}(20eV) = \alpha I_e \sigma_{Ar^+}(20eV) [Ar]^{OFF} \quad (21)$$

avec $S_{Ar^+}(20eV)$ l'intensité du signal de l'argon mesuré en CPS, $\sigma_{Ar^+}(20eV)$ la section efficace d'ionisation de l'argon à 20 eV ($\sigma_{Ar}(20eV)=6.10^{-21}m^2$), $[Ar]^{OFF}$ la densité en argon calculée à partir de la loi des gaz parfaits. En effectuant le rapport entre les équations (20) et (21), la densité en radical X est donnée par l'expression suivante :

$$[X]_{plasma}^{ON} = \frac{A^{X \rightarrow X^+}}{A^{\sigma_X}} \frac{\sigma_{Ar^+}(20eV)}{S_{Ar^+}(20eV)} \left(\frac{m_X}{m_{Ar}} \right)^{1/2} [Ar]^{OFF} \quad (22)$$

avec m_X et m_{Ar} les masses des espèces X et Ar .

V. C. Etude des ions

La détection des ions positifs est plus simple que la détection des neutres car il suffit de les accélérer à travers le spectromètre de masse vers le détecteur. Le filtre en énergie précédant le quadripôle de masse permet de sélectionner l'énergie des ions qui seront détectés. Cette dernière est fixée en visualisant au préalable la fonction de distribution en énergie des ions (*fdei*). Avant

l'acquisition d'un spectre de masse en ions positifs, nous nous assurons que tous les ions présentent une distribution énergétique de forme identique et centrée à la même énergie.

Dans le cas de décharges haute densité faiblement électronégatives [Rolland00], la *fdei* est symétrique et centrée sur le potentiel plasma, indiquant que les ions sont quasi-monoénergétiques. Pour calculer la population relative en ions dans les différents plasmas étudiés, nous avons tout d'abord sélectionné les ions principaux et effectué pour chaque ion le rapport de son intensité par rapport à la somme totale des intensités des ions principaux. La figure 9 présente le spectre en ions obtenu en plasma de CHF_3 pur.

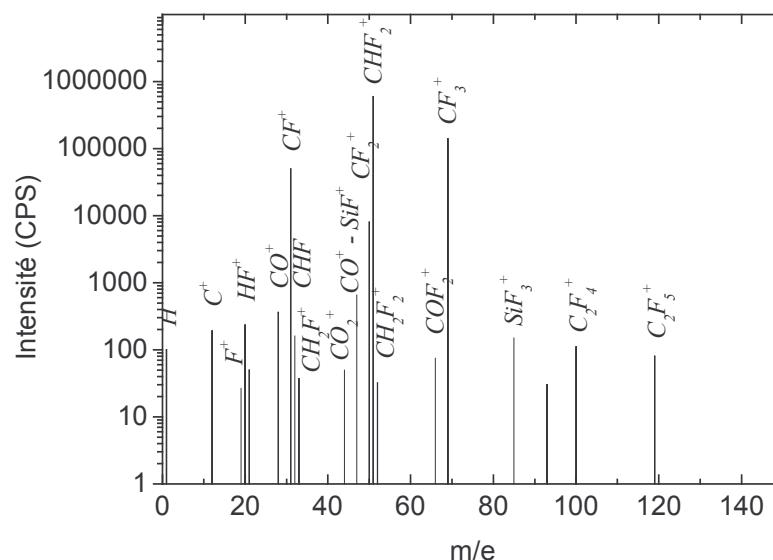


figure 9 : Spectre des ions obtenu en plasma de CHF_3 40sccm 1500W 5mTorr

VI. Sonde de Langmuir

La sonde électrostatique, ou sonde de Langmuir, est le diagnostic le plus utilisé pour la détermination des caractéristiques électriques du plasma. C'est en 1924 que fut mise au point cette technique par Langmuir [Langmuir24]. Le dispositif expérimental est simple : une électrode conductrice est insérée dans le plasma et polarisée négativement ou positivement de manière à recueillir les particules chargées du plasma. L'évolution du courant collecté en fonction de la tension permet d'accéder aux paramètres fondamentaux du plasma : le potentiel plasma V_p , la température électronique T_e , les densités électronique n_e et ionique n_i , et la fonction de distribution en énergie des électrons f_{dee} .

VI. A. Principe

La caractéristique de sonde dépend de la géométrie de la sonde. Dans cette étude, la sonde est cylindrique. Une courbe $I(V)$ caractéristique est présentée en figure 10 en plasma de CHF_3 . Cette courbe est obtenue en mesurant le courant collecté à chaque tension de polarisation de la sonde. En négligeant les ions négatifs, ce courant est la somme d'un courant d'électrons et d'un courant d'ions positifs.

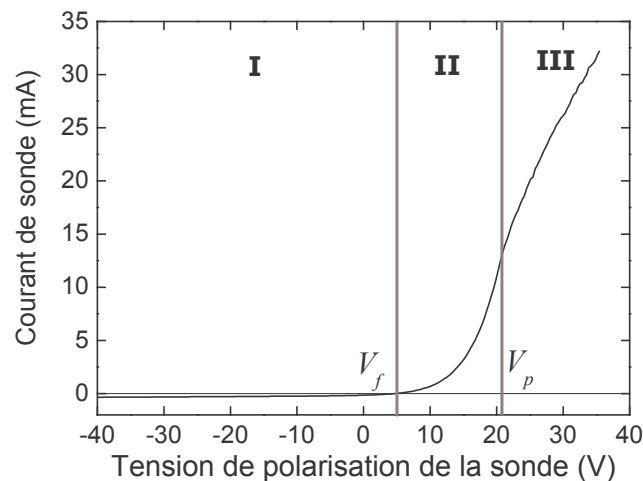


figure 10 : Caractéristique de sonde obtenue en plasma de CHF_3 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

Trois régions distinctes apparaissent sur une caractéristique $I(V)$.

- ↳ Dans la région I, le potentiel de la sonde est très négatif : tous les électrons sont repoussés. Seuls les ions positifs contribuent au courant de sonde. C'est la région de saturation ionique. Il se forme autour de la sonde une zone de charge d'espace positive appelée gaine ionique. Lorsque la tension de la sonde croît, les électrons les plus énergétiques franchissent la barrière de potentiel ($V_p - V_{sonde}$) induit par la sonde. Ce faible courant électronique contribue au courant de sonde total.
- ↳ Lorsque le flux d'électrons sur la sonde compense exactement le flux d'ions, le courant net collecté par la sonde est nul. Le potentiel correspondant est appelé potentiel flottant. Il correspond également au potentiel que prendrait tout objet isolé plongé dans le plasma.
- ↳ Dans la région II, zone des potentiels retardateurs, les ions positifs sont toujours attirés par la sonde. Mais la barrière de potentiel que doivent franchir les électrons énergétiques pour être

collectés diminue. De plus en plus d'électrons sont collectés par la sonde. Le courant de sonde est essentiellement dû aux électrons.

↳ Pour une tension de sonde particulière, les électrons ne sont ni attirés, ni repoussés par la sonde. Le courant est uniquement dû à leur agitation thermique. Ce potentiel, qui se traduit par un point d'inflexion sur une courbe $I(V)$, est le potentiel plasma.

↳ Dans la région III, tous les électrons sont attirés. Le régime de saturation électronique est atteint.

VI. B. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé une sonde cylindrique automatisée Smart Probe fabriquée par Scientific System. L'ensemble est relié à un ordinateur permettant le paramétrage de l'acquisition. Les caractéristiques de sonde sont traitées automatiquement afin de fournir l'ensemble des paramètres du plasma.

De nombreux travaux ont montré la nécessité d'utiliser des sondes compensées en rf pour s'affranchir des oscillations du potentiel plasma [Godyak92][Flender96]. Ce phénomène fausse les mesures du courant électronique et conduit à une distorsion de la caractéristique $I(V)$. Pour résoudre ce problème, la sonde comporte une compensation passive qui permet d'éliminer par filtrage la fréquence de 13,56 MHz et la première harmonique [Hopkins95]. Une électrode de référence permet d'éliminer les effets de bruits basse fréquence présents dans le plasma. Par ailleurs, en mesurant le potentiel flottant de cette électrode, les variations du potentiel plasma causées par les mesures sont prises en compte et corrigées.

Le matériau constituant la partie collectrice de la sonde doit répondre à plusieurs critères. Il doit supporter les hautes températures, l'abrasion ionique et électronique et les attaques chimiques. De plus, son travail de sortie doit être élevé pour minimiser l'émission secondaire lors des bombardements électroniques et ioniques. Les matériaux les plus utilisés sont le platine, le molybdène, le tantale, et le tungstène. Dans cette étude, le matériau de la sonde est le tantale pour l'analyse de plasma fluorocarboné et le tungstène pour l'analyse de plasma d'oxygène.

Les mesures ont été réalisées au centre de la décharge. La pointe collectrice se situe 2 cm au dessus du substrat, soit à environ 15 cm du plan inférieur de la source. La proximité de la pointe par rapport au substrat permet de considérer que l'échantillon à graver est effectivement soumis au flux d'ions mesuré par la sonde.

Des dépôts, dus aux impuretés présentes dans le plasma, peuvent se former sur la pointe métallique de la sonde. Pour éliminer ces contaminations, nous avons opté pour une procédure de nettoyage. Dans un plasma d'argon, la sonde est portée à un potentiel de 100 V : Elle subit un bombardement électronique intense. Elle est chauffée à blanc pour désorber les contaminants. Nous avons effectué régulièrement cette procédure de nettoyage afin d'obtenir des mesures fiables. Pour contrôler la qualité des mesures, Godyak [Godyak92] utilise la dérivée seconde d'une courbe $I(V)$. Il considère que la dérivée seconde doit présenter entre le maximum et le passage par zéro un écart inférieur à kT_e . Ce critère empirique est reconnu par plusieurs auteurs [Kortshagen94] [Béchu96] et a été utilisé dans cette étude pour valider les mesures.

VI. C. Mesure des paramètres électriques du plasma

C. 1. A partir de la caractéristique I(V)

A partir d'une caractéristique de sonde, tous les paramètres plasma peuvent être obtenus.

Par définition, au **potentiel flottant**, le courant collecté par la sonde est nul. Ce potentiel est, donc, aisément déduit d'une courbe I(V).

La **température électronique** est calculée dans la région répulsive de la courbe (région II). Dans cette région, seuls les électrons contribuent au courant collecté par la sonde. Si l'on suppose les électrons maxwelliens, la fonction de distribution de leur vitesse s'écrit :

$$f(v) = \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e} \right) \quad (23)$$

Dans la région répulsive, la sonde ne collecte que les électrons dont la vitesse dirigée vers la sonde est supérieure à :

$$v_x = \sqrt{\frac{2eV_s}{m_e}} \text{ avec } V_s = |V_{sonde} - V_p|.$$

Le flux moyen des électrons sur la sonde est :

$$\langle n_e v \rangle = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int_{\sqrt{\frac{2eV_s}{m_e}}}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp \left(-\frac{m_e (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T_e} \right) dv_x dv_y dv_z \quad (24)$$

Après calcul, le flux se réduit à :

$$\langle n_e v \rangle = n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \exp \left(-\frac{eV_s}{k_B T_e} \right) \quad (25)$$

Le courant électronique collecté dans cette région s'écrit alors :

$$I = Ae \langle n_e v \rangle = Ae n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \exp \left(-\frac{eV_s}{k_B T_e} \right) = I_{the} \exp \left(-\frac{eV_s}{k_B T_e} \right) \quad (26)$$

avec A la surface de collection de la sonde, e la charge électronique et n_e la densité électronique. I_{the} est le courant électronique dû à l'agitation thermique. En prenant le logarithme népérien de cette expression et en traçant $\ln(I)$ en fonction de la tension de polarisation de la sonde, nous obtenons une droite de pente inversement proportionnelle à la température électronique. Le calcul de la température électronique est ainsi facilement effectué.

Lorsque la tension de sonde est égale au potentiel plasma, le courant se réduit à :

$$I(V_p) = I_{the} = Ae n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \quad (27)$$

A ce potentiel, les électrons ne sont ni attirés, ni repoussés par la sonde. Le courant collecté est uniquement dû à l'agitation thermique des électrons I_{the} . Ainsi, puisque la température électronique est déduite du calcul précédent, la détermination du potentiel plasma permettra de calculer la **densité électronique**.

Graphiquement, le **potentiel plasma** correspond au point d'inflexion de la courbe $I(V)$. En effet, à ce potentiel, tous les électrons sont collectés. La courbe devrait saturer pour des potentiels de sonde supérieurs au potentiel plasma. Nous verrons par la suite pourquoi, en réalité, la courbe ne sature pas. Pour des raisons de précision, le potentiel plasma est déterminé par le passage par la valeur nulle de la dérivée seconde de la courbe $I(V)$.

C. 2. A partir de la fonction de distribution en énergie des électrons

La caractéristique $I(V)$ permet également de calculer la **fonction de distribution en énergie des électrons** $F(\varepsilon)$. Généralement, on préfère représenter la fonction de répartition en énergie des électrons $f(\varepsilon)$. En effet, cette dernière est linéaire en représentation logarithmique si la distribution est maxwellienne. Ces deux fonctions sont reliées par $F(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon)$ avec

$$f(\varepsilon) = n_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T_e} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_e} \right) \quad (28)$$

si la fonction est maxwellienne. ε est l'énergie des électrons. A partir du courant des électrons dans la région II (équation (26)), la fonction de répartition est obtenue simplement en dérivant deux fois la caractéristique $I(V)$. Nous obtenons alors la formule de Druyvesten :

$$f(\varepsilon) = 2(2m_e)^{1/2} (e^3 A)^{-1} I'' \quad (29)$$

La dérivée seconde I'' du courant par rapport à la tension est calculée selon l'expression d'une dérivée à trois points. Notons que nous avons illustré ici le calcul à l'aide d'une fonction de distribution maxwellienne. Le calcul reste valable quelle que soit la forme de la fonction de distribution.

A partir de la fonction de distribution en énergie des électrons, tous les paramètres électriques du plasma peuvent être calculés. En effet, la densité électronique est :

$$n_e = \int_0^\infty F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (30)$$

L'énergie moyenne des électrons se calcule avec la formule suivante :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon}{n_e} \quad (31)$$

La température électronique s'écrit alors : $k_B T_e = \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle$.

L'intérêt de cette méthode réside dans la meilleure précision des résultats. En effet, avec cette méthode, la température électronique et le potentiel plasma ne sont plus indispensables au calcul de la densité électronique. De plus, la température électronique et la densité électronique sont obtenues sans hypothèse sur la forme de la distribution. Cependant, la fonction de distribution en énergie des électrons est calculée à partir de la dérivée seconde du courant de sonde. Cette dérivée seconde peut être très bruitée, faussant ainsi tous les résultats. Un programme informatique a été développé au

laboratoire calculant les paramètres plasma à partir de la fonction de distribution en énergie des électrons.

A partir d'une caractéristique de sonde, tous les paramètres du plasma sont ainsi obtenus : densité électronique, température électronique, potentiels plasma et flottant, fonction de distribution en énergie des électrons.

VI. D.Limites de la sonde de Langmuir

La sonde de Langmuir est un dispositif facile à mettre en œuvre. La détermination des paramètres électriques du plasma, n_e , T_e , V_p , V_f , est relativement simple. Toutefois, plusieurs difficultés peuvent être rencontrées lors de son utilisation. En particulier la détermination du flux d'ions par la sonde de Langmuir est sujet à quelques incertitudes. La présence d'ions négatifs dans le plasma, la présence d'instabilités dans le plasma, ou encore la formation d'un dépôt isolant sur la sonde en plasma polymérisant faussent la mesure du flux d'ions. Ces difficultés de mesure sont décrites ci-après.

↳ Le flux d'ions

L'expression du courant dû aux ions positifs dans le cas d'une sonde plane est donnée par :

$$I_i = Ae \langle n_i v \rangle = Ae \phi_B = 0,6 Ae n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (32)$$

avec A la surface de collection des particules, m_i la masse de l'ion, k_B la constante de Boltzmann, et

$\phi_B = 0,6 n_e u_B = 0,6 n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$ le flux de Bohm, flux d'ions à l'entrée de la gaine dont le calcul est

détaillé en annexe, u_B est la vitesse de Bohm. Pour une sonde cylindrique, l'expression du courant collecté par la sonde est plus compliquée car elle prend en compte le mouvement des particules autour de la sonde. Nous ne nous attarderons pas sur ce calcul. Les expressions des courants suivant la nature et la géométrie de la sonde sont répertoriées en annexe dans le tableau 1.

Ce courant est mesuré lorsque la tension de polarisation de la sonde est très négative (-54 V). En effet, à ce potentiel, les électrons ne sont plus collectés. Le courant de sonde est uniquement dû aux ions positifs. Théoriquement, ce courant devrait donc saturer puisque tous les ions sont collectés (l'équation (32) ne dépend pas de la tension de sonde). Or, comme le montre la figure 11, le courant ionique ne sature pas. En effet, dans l'expression du courant, A n'est pas la surface de la sonde mais la surface de collection de la sonde. Or, l'épaisseur de la gaine augmente avec la tension de polarisation de la sonde (cf. annexe, équation 1). La surface de collection augmente elle aussi avec la tension de sonde car tous les ions entrant dans la gaine sont collectés. Le courant ionique ne sature pas. Ainsi, les caractéristiques $I(V)$ ne permettent pas d'obtenir la densité en ions positifs à l'aide de l'équation (32).

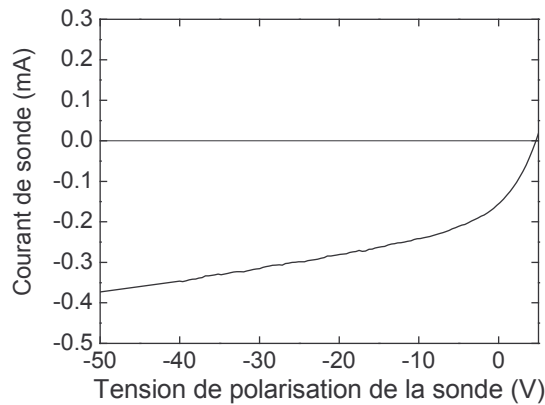


figure 11 : Caractéristique de sonde obtenue en plasma de CHF_3 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr.
Zoom sur la partie ionique.

Afin d'obtenir le courant ionique, plusieurs théories ont été développées, prenant en compte l'extension de la gaine. Ces théories diffèrent selon l'épaisseur de la gaine par rapport au rayon de la sonde et selon le libre parcours moyen des particules. Dans nos conditions expérimentales, les pressions sont faibles, les libres parcours moyens sont donc grands. Les gaines sont considérées non collisionnelles. De plus, nous avons utilisé une sonde dont le rayon de $50\ \mu\text{m}$ est inférieur aux longueurs de Debye. Les gaines sont dites épaisses. La théorie orbitale de Laframboise est ainsi adaptée à notre étude. Le logiciel de la sonde utilise cette théorie pour calculer le flux ionique.

✎ Flux d'ions et plasma électronégatif

En plasma électronégatif, le flux d'ions positifs sur les surfaces est fortement influencé par la présence d'ions négatifs. Dans ces plasmas, la mesure du flux d'ions par sonde de Langmuir n'est pas possible, car le courant ionique ne sature pas. Braithwaite et Allen [Braithwaite88] modifient le critère de Bohm pour les plasmas électronégatifs (cf. Annexe). Cependant, le logiciel de la sonde n'effectue pas cette correction. Par conséquent, la densité en ions positifs donnée par le logiciel est incorrecte.

✎ Flux d'ions et plasma polymérisant

La gravure des matériaux siliciés et organosiliciés peut s'effectuer en plasma fluorocarboné. De tels plasmas sont polymérisants et forment un dépôt isolant sur la sonde de Langmuir. Dans ces conditions de plasmas, les mesures de sonde sont faussées par la présence de ce dépôt isolant. Gaboriau [Gaboriau02] utilise une procédure de nettoyage de la sonde associée à des mesures de sonde rapides permettant de limiter l'erreur de mesure due au salissement de la sonde. Cependant, cette technique n'est pas toujours satisfaisante.

✎ Flux d'ions et instabilités

Dans certaines conditions de puissance et de pression, l'intensité de la lumière émise par le plasma oscille. Ainsi, la densité électronique et la température électronique oscillent. Par suite, la densité en ions positifs évolue. Ce régime de fonctionnement du réacteur est instable. Dans ces conditions, il est impossible de calculer les paramètres électriques du plasma, car les courbes $I(V)$ sont bruitées comme le montre la figure 12.

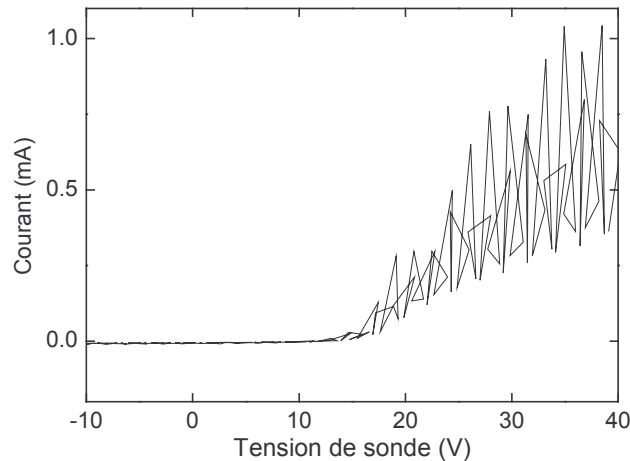


figure 12 : Courbe $I(V)$ en plasma O_2 , 10 mTorr, 190 W. La présence d'instabilités bruite la courbe de sonde. Les paramètres électriques du plasma ne peuvent pas être déterminés.

Un système d'acquisition des paramètres plasma au cours de l'instabilité a donc été développé. La sonde Smart Probe possède un mode d'acquisition temporelle avec lequel la mesure d'un courant I à une tension V est déclenché par un signal carré extérieur. En plaçant une électrode conductrice dans le plasma et en la reliant à une forte impédance ($22\text{ M}\Omega$), quasiment aucun courant n'est tiré et la mesure du potentiel de l'électrode donne le potentiel flottant. Ce potentiel nous sert de signal expérimental de référence pour le déclenchement des mesures. Un montage électrique est alors réalisé, composé de filtres passe-bas et passe-haut, de comparateurs. Ce montage permet de recueillir un signal carré synchronisé sur le potentiel flottant, c'est à dire sur les instabilités. Des courbes $I(V)$ sont obtenues à un instant de l'instabilité.

Ce diagnostic de sonde résolue en temps, indispensable à l'étude des instabilités, fournit des résultats très concluants. Il permet de calculer la température électronique, la densité électronique, les potentiels plasma et flottant, les fonctions de distribution en énergie des électrons résolus en temps. Cependant, encore une fois, la mesure du flux d'ions dans ces conditions n'est pas possible. Pour solutionner ces problèmes de mesure du flux d'ions, nous avons mis au point une sonde plane. Ce diagnostic est décrit dans le chapitre suivant.

VII. Présentation des matériaux

Les matériaux, étudiés ici, sont le silicium, l'oxyde de silicium, SiCH, SiOCH, et SiOCH poreux.

Bien que le silicium et l'oxyde de silicium aient été largement étudiés, nous nous sommes intéressés à leur gravure afin de nous appuyer sur les mécanismes de gravure de ces matériaux pour définir d'une part les mécanismes de gravure des matériaux low- κ SiOCH, SiOCH poreux, et d'autre part pour comprendre les mécanismes de gravure en polarisation pulsée. L'oxyde de silicium est un oxyde thermique. Le silicium étudié dans ce travail est du silicium polycristallin déposé sur SiO₂.

Le diélectrique (ou low- κ) appelé **SiOCH** est développé par Applied Material sous le nom de Black Diamond BD1™. Il appartient à la catégorie des méthylsilsesquioxane (MSQ). Il est déposé en phase vapeur assisté par plasma avec un mélange de triméthylsilane et d'oxygène. Sa constante diélectrique est de 2,9 et sa masse volumique de 1,3 g.cm⁻³. Son spectre infrarouge est présenté sur la figure 13, où figurent les liaisons caractéristiques du matériau : Si-O-Si, Si-CH₃. Les atomes de carbone sont donc uniquement liés à un atome de silicium et trois atomes d'hydrogène. Les quantifications des éléments obtenus par XPS sont présentés dans le tableau 4.

Le deuxième diélectrique est un matériau poreux (ultra low- κ), appelé **SiOCH poreux**, commercialisé par JSR sous le nom de LKD5109™. Ce matériau est déposé en phase liquide, les conditions exactes de synthèse ne nous étant pas connues. La structure est proche de celle d'un méthylsilsesquioxane avec une porosité d'environ 40%. Le diamètre moyen des pores est estimé à environ 4 nm [Das02]. La masse volumique est 0,95 g.cm⁻³. La constante diélectrique est de 2,2. Le spectre infrarouge de SiOCH poreux, présenté en figure 13, est proche de celui de SiOCH dense, bien qu'une intensité plus faible de l'ensemble des pics due à sa plus faible densité soit observée.

Pour ces deux matériaux, SiOCH, et SiOCH poreux, les pourcentages atomiques des éléments présents sont indiqués par les fournisseurs, et présentés dans le tableau 4. Nos résultats ne prennent pas en compte l'hydrogène. Toutefois, nous pouvons noter que les pourcentages relatifs O/Si, C/Si mesurés par XPS sont proches des données fournisseur.

tableau 4 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans les matériaux SiOCH, SiOCH poreux, et SiCH

	Si	O	C	Donnée fournisseur
SiOCH	29	43	28	Si/O/C/H : 16/22/14/48
SiOCH poreux	33	50	17	Si/O/C/H : 27/36/11/26
SiCH	38	17,6	44,3	

L'intégration des matériaux à faible constante diélectrique nécessite de changer les matériaux utilisés comme couche d'arrêt de gravure et/ou d'encapsulation. Nous nous sommes intéressés au matériau BLoK™, nommé **SiCH** dans la suite, de constante diélectrique 4,5. Il est principalement utilisé comme couche d'arrêt à la place de Si₃N₄ dont la constante diélectrique est environ 7. SiCH est déposé en plasma de triméthylsilane, il contient du silicium, du carbone, et de l'hydrogène. A la

fin du dépôt, le matériau subit un court plasma d'oxygène qui oxyde sur quelques monocouches sa surface, ce qui explique la présence d'oxygène sur le spectre XPS avant gravure (cf. tableau 4). La masse volumique de SiCH est de 2 g.cm^{-3} .

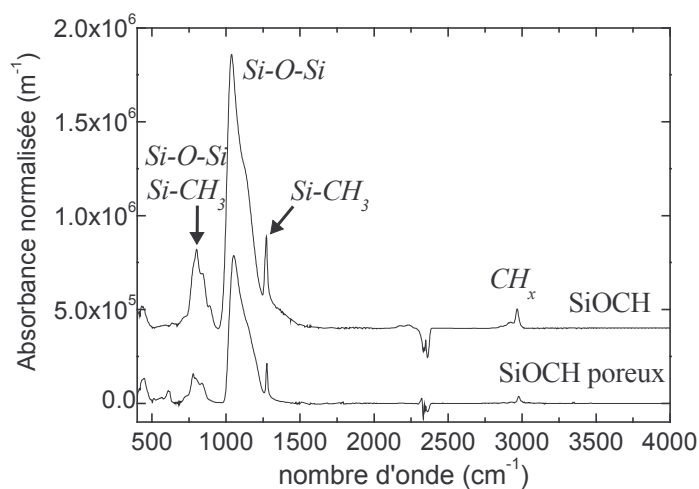


figure 13 : Spectres infrarouges de SiOCH et SiOCH poreux avant gravure

Chapitre 3

Etude du plasma

Pour comprendre les mécanismes de gravure, il est nécessaire de comprendre les interactions plasma – surface. Aussi, la connaissance des espèces chimiques et ioniques du plasma est indispensable. Le flux d’ions est également un paramètre important contrôlant la vitesse de gravure. Cependant, dans certaines conditions de puissance et de pression, le flux d’ions ainsi que la densité électronique et la température électronique oscillent. Ce régime de fonctionnement du réacteur est instable. Il apparaît essentiel de caractériser et comprendre ces instabilités afin de contrôler le flux d’ions positifs et les vitesses de gravure. Toutefois, la mesure du flux d’ions par sonde de Langmuir est sujette à de trop grandes erreurs. Aussi, une sonde plane a été développée pour obtenir une mesure fiable du flux d’ions. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de ce diagnostic. Dans un deuxième temps, nous validons le diagnostic de sonde plane en caractérisant les instabilités en plasma d’oxygène, plasma non polymérisant, puis en plasma de gravure fluorocarboné. Enfin, les flux d’ions et les espèces neutres et ioniques du plasma sont détaillés dans les conditions de plasma que nous avons utilisées par la suite.

I. Sonde plane et mesure du flux d’ions

Le flux d’ions est un paramètre important de la gravure des matériaux par plasma. Or, sa mesure est un problème récurrent dans notre équipe depuis plusieurs années [Rolland00] [Gaboriau01] [Eon04]. En effet, en plasma fluorocarboné, la détermination du flux d’ions est délicate. D’une part, ces plasmas sont électronégatifs, la détermination du flux d’ions par une sonde cylindrique y est complexe, comme nous l’avons vu précédemment. D’autre part, ces plasmas sont polymérisants et déposent des couches minces isolantes sur toutes les surfaces en contact. Dans certains cas, ce problème peut être évité en effectuant des mesures de sonde de Langmuir rapides associées à une procédure de nettoyage rigoureuse [Gaboriau02]. Enfin, certains plasmas fluorocarbonés présentent des instabilités qui se manifestent par des oscillations des densités ionique, et électronique, et de la température électronique. Les mesures de sonde doivent alors être résolues en temps, ce qui est incompatible avec des acquisitions rapides. Ainsi, l’utilisation d’une sonde électrostatique classique pour mesurer le flux d’ions n’est pas appropriée. Pour contrer ces trois problèmes, nous avons mis au point une sonde plane. Avant de décrire la solution apportée par la sonde plane à ces difficultés de mesure, le dispositif de la sonde plane est présenté.

I. A. Dispositif

La sonde plane, schématisée sur la figure 1, est constituée d’un disque en acier inox de 7 mm de diamètre, jouant le rôle de sonde collectrice. Un anneau de garde, de diamètre interne 8 mm et externe 16 mm, entoure le disque. L’écart entre l’anneau et le disque est de 500 μm . Anneau et disque sont polarisés à la même tension, mais seul le disque central est utilisé pour la mesure du courant. Sans cet anneau de garde, la sonde souffrirait d’un effet de bord. Dans cette configuration, la surface de collection du courant est effectivement la surface du disque central, et ce quelle que soit la tension appliquée (cf. figure 2). La sonde plane est positionnée à 2 cm au-dessus du substrat.

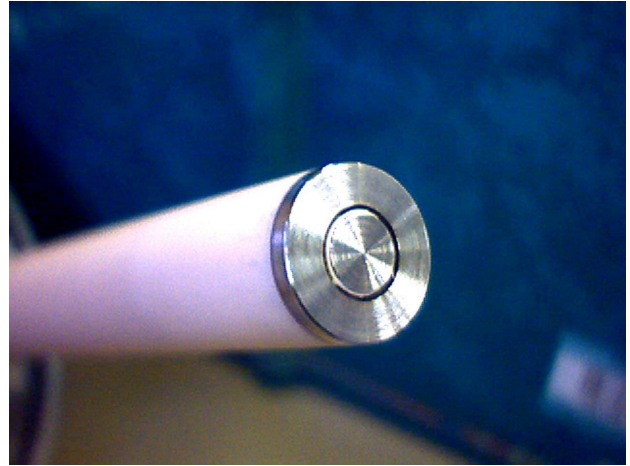
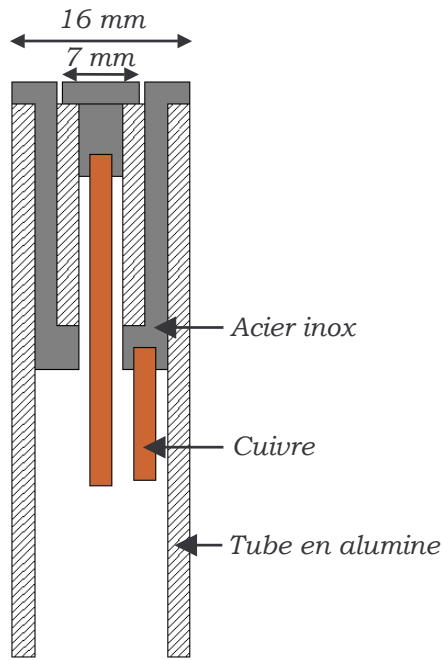


figure 1 : Schéma et photo de la sonde plane

I. B. Plasma électronégatif et sonde plane polarisée en continu

En plasma électronégatif, le courant ionique mesuré par sonde de Langmuir ne sature pas. Le flux d'ions ne peut pas être déterminé dans ces conditions. Pour contrer ce problème, la sonde plane est utilisée en polarisation continue. La technique de mesure du courant est schématisée en figure 2. Elle consiste à appliquer une tension continue négative sur le disque et l'anneau. Ces tensions sont ajustées afin d'obtenir une différence de potentiel nulle entre l'anneau et le disque. Le courant, dû à la collection des ions positifs sur la sonde, est mesuré à partir de la tension aux bornes d'une résistance R . La caractéristique de sonde $I(V)$ pour des tensions inférieures au potentiel flottant est alors obtenue en appliquant différentes tensions à la sonde plane. La figure 3 présente les flux d'ions mesurés par la sonde plane et la sonde cylindrique en plasma d'oxygène. Contrairement à la sonde cylindrique, la saturation du courant ionique est observée avec la sonde plane. Ainsi, cette première technique de mesure avec la sonde plane permet d'obtenir le flux d'ions en plasma électronégatif.

Ce résultat est très intéressant, mais l'inconvénient de cette technique est son utilisation en plasma fluorocarboné. Dans ces plasmas polymérisants, un dépôt isolant se forme sur toutes surfaces, et en particulier sur la surface de la sonde plane. Ce dépôt diminue alors le courant ionique mesuré, les mesures sont faussées. Aussi, une nouvelle technique de mesure a été mise au point.

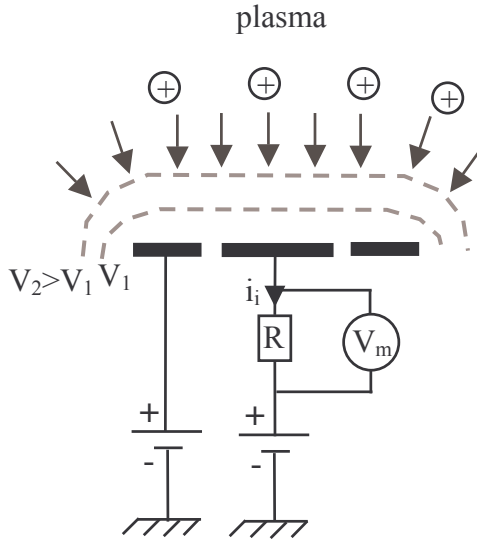


figure 2 : Schéma du principe de mesure du flux d'ions par la sonde plane polarisée en DC. Sur ce schéma, est aussi indiquée l'extension de la gaine lorsque la tension de sonde augmente de V_1 à $V_2 > V_1$.

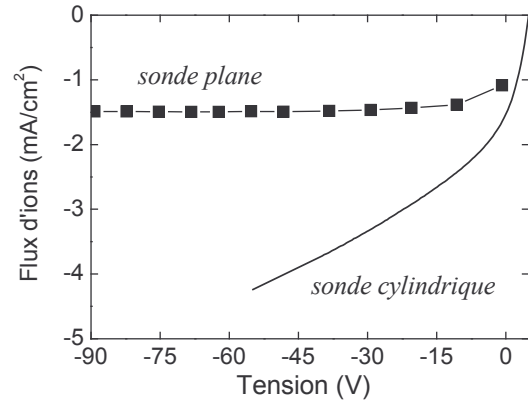


figure 3 : Comparaison entre les flux d'ions mesurés par la sonde plane et la sonde cylindrique en plasma de O_2 , 40 sccm, 1000 W, 10 mTorr

I. C. Plasma polymérisant et sonde plane polarisée en RF

Afin de mesurer le flux d'ions en plasma polymérisant, une seconde technique de mesure a été mise au point. Elle consiste à non plus polariser la sonde en continu, mais à lui appliquer une puissance radiofréquence (cf. figure 4) [Braithwaite96]. Le disque de la sonde est connecté à un générateur RF pulsé, via un condensateur de capacité C_d . Dans nos conditions, ce générateur fournit une puissance radiofréquence de l'ordre de 1 à 5 MHz, pulsée de 20 à 500 Hz. La fréquence RF importe peu, par contre la fréquence de pulse détermine le temps de charge du condensateur. Il diffère d'un plasma à l'autre en fonction du flux d'ions. Ainsi, la fréquence de pulse doit être ajustée.

Par application d'un pulse de radiofréquence, le condensateur C_d se charge négativement (tension d'autopolarisation). A la fin du pulse RF, le potentiel de la sonde (potentiel d'autopolarisation, environ -80 V) retourne à son état initial V_f initialement uniquement par l'arrivée des ions positifs du plasma qui déchargent le condensateur (cf. figure 5). Celui-ci doit être suffisamment chargé pour que les électrons énergétiques ne soient pas collectés par la sonde. Au fur et à mesure que la tension négative décroît, les électrons les plus énergétiques atteignent la sonde. Un équilibre des flux ionique et électronique est atteint lorsque la tension est égale au potentiel flottant. Pendant la décharge du condensateur, la tension à ses bornes est :

$$\frac{dV_{pol}}{dt} = \frac{i_i - i_e}{C_d} = \frac{eA}{C_d} (\Gamma_i - \Gamma_e) \quad (33)$$

avec i_i , i_e , Γ_i , Γ_e respectivement les courants et flux ionique et électronique, e la charge élémentaire, et A la surface du disque. Pour des tensions de polarisation suffisante, le flux d'électrons est nul $\Gamma_e=0$ au début de la décharge du condensateur. Le flux ionique est alors facilement déterminé par la pente de $V_{pol}(t)$:

$$V_{pol}(t) = \frac{eA}{C_d} \Gamma_i t + cte \quad (34)$$

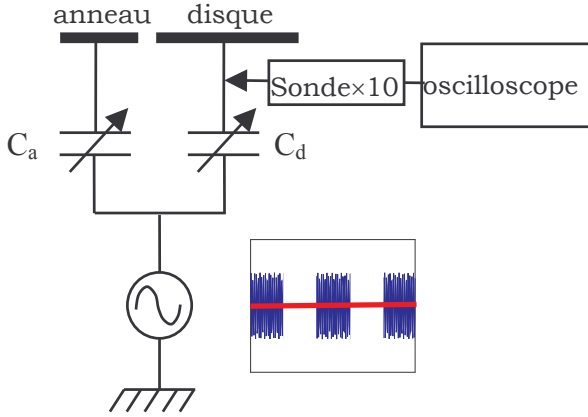


figure 4 : Schéma de principe de mesure du flux d'ions par la sonde plane polarisée en RF

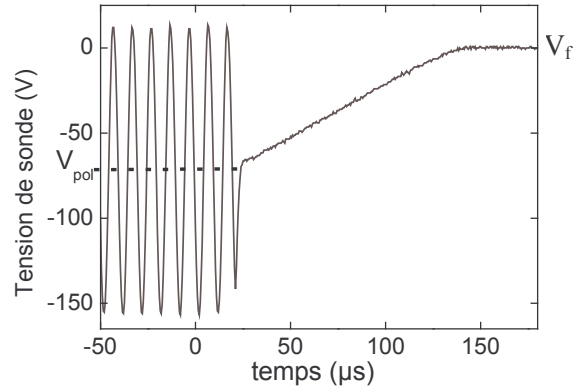


figure 5 : Tension aux bornes du condensateur C_d : décharge du condensateur par les ions initialement puis par les électrons.

Lorsqu'un dépôt se forme sur la sonde, il ajoute une capacité C_f en série avec C_d [Braithwaite96]. La tension développée entre la sonde et la masse est alors partagée entre ces deux condensateurs. La tension mesurée est alors :

$$V = V_{pol} \frac{C_f}{C_f + C_d} \quad (35)$$

L'effet du dépôt isolant est de réduire la tension de polarisation (pour la même puissance RF injectée). Cependant, à l'arrêt du pulse RF, la tension mesurée à travers la capacité C_d s'exprime encore par l'équation (33), seule sa valeur à l'instant initial a changé. Le flux d'ions peut encore être mesuré.

De plus, pour effectuer ces mesures, une gaine doit se développer au voisinage de la sonde. Le plasma doit "réagir" à la tension radiofréquence. Cependant, si la chute de tension RF aux bornes des condensateurs C_d et C_f en série, soit aux bornes de la capacité équivalente $C_{eq} = C_f C_d / (C_f + C_d)$, est grande devant la chute de potentiel aux bornes de la capacité due à la gaine C_g , le plasma ne "voit" plus la tension radiofréquence et la gaine ne se forme pas. La tension à travers la gaine doit donc être supérieure à la chute de tension au travers de C_{eq} : $V_g \gg V_{eq}$, soit $C_g \ll C_{eq}$, ou :

$$C_g \ll \frac{C_d C_f}{C_d + C_f} \quad (36)$$

De plus, pour que la tension sur le condensateur de mesure soit suffisante, il faut $C_d \leq C_f$. Finalement, la condition $C_g \ll C_d < C_f$ est nécessaire pour réaliser les mesures de flux ionique. La deuxième inégalité étant moins contraignante, il en résulte que $C_g \ll C_f$. En estimant ces capacités

par $C_g = \epsilon_0 S / \lambda_{De}$ et $C_f = \epsilon_r \epsilon_0 S / d$ avec λ_{De} la longueur de Debye, ϵ_r la permittivité relative du dépôt isolant et d son épaisseur, l'épaisseur de dépôt tolérée pour les mesures est :

$$d \ll \epsilon_r \lambda_{De} \quad (37)$$

En plasma de CHF_3 , 1500 W, 5 mTorr, la densité électronique est de $4,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, la température électronique de 3,8 eV. Une mesure par ellipsométrie d'un dépôt fluorocarboné épais nous fournit l'indice de réfraction $n=1,4$ à 633 nm. La permittivité relative du film est égale 2, l'épaisseur limite de dépôt est alors : $d \ll 13 \text{ } \mu\text{m}$.

Ainsi, la mesure du flux d'ions n'est pas affectée par la présence d'un dépôt isolant sur la sonde plane lors de plasmas polymérisants tels que les gaz fluorocarbonés. La sonde plane polarisée en RF permet de telles mesures.

I. D. Plasma instable et sonde plane résolue en temps

En plasma électronégatif, des zones d'instabilité sont observées dans certaines régions de puissance et pression. Dans ces zones, la densité électronique, la température électronique, et la densité ionique varient. Le flux d'ions n'est donc plus constant. Aussi, pour la première fois, nous avons utilisé la sonde plane polarisée en RF pour suivre les fluctuations du flux ionique. En effet, le flux d'ions dépendant du temps, est toujours relié à la tension de sonde par la relation $\frac{dV_{pol}(t)}{dt} = \frac{eA}{C_d} \Gamma_i(t)$. La figure 6 présente la tension pendant la décharge du condensateur lorsque le plasma présente des instabilités. Pour obtenir le flux d'ions, la tension de sonde est tout d'abord modélisée par une fonction analytique. Cette fonction est ensuite dérivée. Le flux d'ion, ainsi calculé, est présenté sur la figure 7. Il oscille dans le temps.

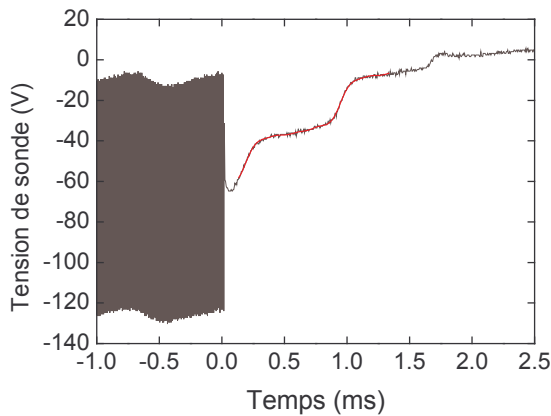


figure 6 : Tension aux bornes du condensateur C_d en plasma O_2 , 260 W, 5 mTorr pendant des instabilités

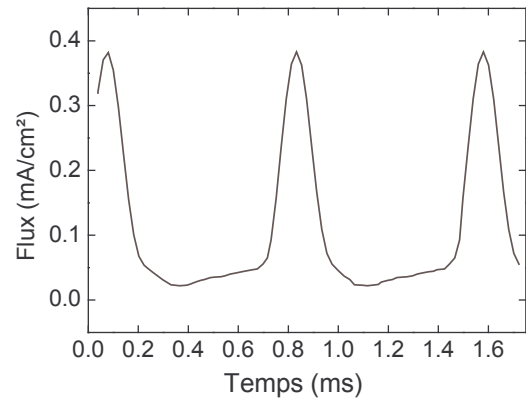


figure 7 : Flux d'ions en plasma d' O_2 , 260 W, 5 mTorr

Ainsi, la sonde plane polarisée en RF permet d'obtenir le flux d'ions résolu en temps. Le seul inconvénient, en instabilité, est que les courbes de tension de décharge du condensateur peuvent être bruitées. Dans ce cas, la modélisation d'une telle courbe est, d'une part, souvent difficile et longue.

D'autre part, le bruit est amplifié par dérivation de la tension pour obtenir le flux d'ions. Aussi, une mesure directe du courant est nécessaire.

La figure 8 présente le circuit électrique simplifié du principe de la mesure. Le courant est mesuré directement aux bornes de la résistance R_2 . La figure 9 représente la tension aux bornes de R_2 , directement proportionnelle au flux d'ions, et la tension aux bornes de C_d . La décharge du condensateur C_d est observée. Pendant les premiers instants de la décharge, seuls les ions participent au courant. Puis les électrons et les ions sont collectés par la sonde. Enfin, un équilibre des flux d'ions et d'électrons est atteint, la sonde est au potentiel V_f . La figure 10 présente également la tension aux bornes de R_2 , cette fois-ci pendant des instabilités. Le courant oscille entre deux valeurs faible (régime capacitif) et élevée (régime inductif). La mesure directe du flux d'ions (et non sa dérivée) améliore la précision des résultats. Le flux d'ions est suivi pendant les instabilités du plasma.

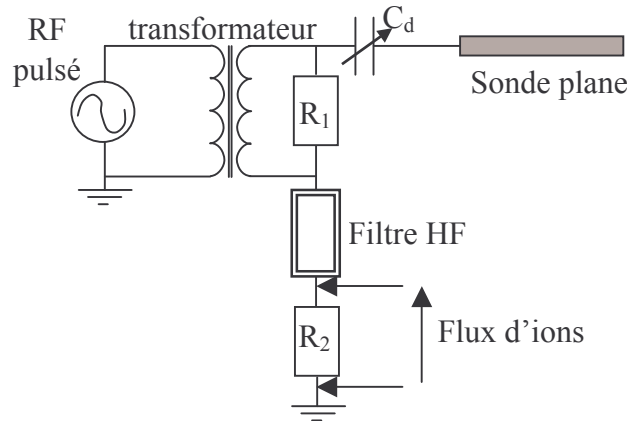


figure 8 : Schéma du principe de la mesure directe du flux d'ions par la sonde plane polarisée en RF, $R_1=100 \Omega$, $R_2=4,7 \text{ k}\Omega$,

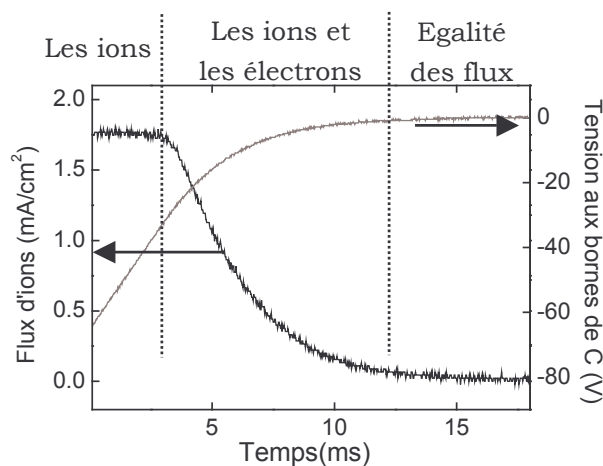


figure 9 : Tension aux bornes de R_2 directement proportionnelle au flux d'ions pendant les premières millisecondes, et décharge du condensateur C_d , en plasma O_2 1000 W 10 mTorr

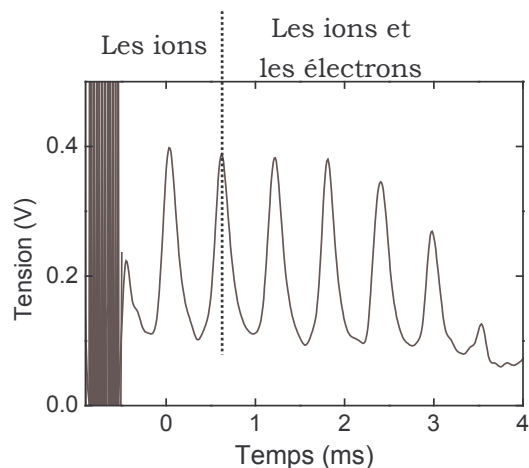


figure 10 : Tension aux bornes de R_2 directement proportionnelle au flux d'ions pendant les premières millisecondes, en instabilité en plasma d'oxygène, 190 W, 10 mTorr

Une comparaison entre les deux techniques de mesures du flux d'ions par la sonde plane est présentée sur la figure 11. La mesure directe du flux d'ions est beaucoup moins bruitée que ne l'est la mesure du flux d'ions par dérivation de la tension de décharge du condensateur.

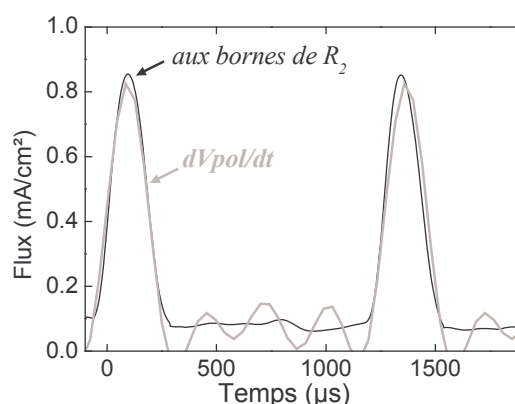


figure 11 : Comparaison des flux d'ions mesurés par la sonde plane directement aux bornes de R_2 et par dérivation de la tension de décharge du condensateur pendant des instabilités en plasma d'oxygène, 300 W, 3 mTorr.

Les mesures de flux d'ions par la sonde plane polarisée en RF, et par la sonde cylindrique ont été comparées. Un exemple typique est donné sur la figure 12. Le flux d'ions mesuré par la sonde cylindrique est inférieur à celui donné par la sonde plane. En effet, pour le calcul du flux d'ions, la densité en ions négatifs n'est pas prise en compte par la sonde cylindrique. La densité en ions positifs et par suite le flux d'ions sont sous-estimés. La sonde plane, ainsi mise au point, fournit des résultats très intéressants. Le flux d'ions, paramètre clef pour la gravure de matériaux, est obtenu.

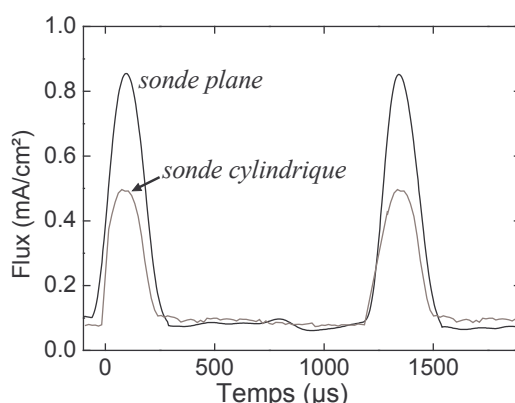


figure 12 : Comparaison des flux d'ions mesurés par la sonde plane et la sonde cylindrique pendant des instabilités en plasma d'oxygène, 300 W, 3 mTorr. La sonde cylindrique sous-estime le courant.

La technique de sonde plane polarisée en RF est non perturbatrice. Elle supporte les dépôts isolants, permet de déterminer le flux d'ions résolu en temps, est applicable quel que soit le type de plasma, et est relativement simple à mettre en œuvre.

Afin de valider son utilisation en plasma électronégatif et instable, la sonde plane est testée en plasma d'oxygène. Les instabilités sont caractérisées dans ce plasma. Puis, des mesures en plasmas fluorocarbonés sont effectuées. C'est l'objet des deux parties suivantes.

II. Instabilités en plasma d'oxygène

Contrairement aux plasmas fluorocarbonés, l'oxygène est un gaz électronégatif simple, non polymérisant. C'est pourquoi, cette première étude des instabilités est effectuée en plasma d'oxygène. Nous présenterons dans un premier temps les plages d'instabilités en plasma d'oxygène. Une étude des variations des paramètres plasma pendant l'instabilité sera ensuite détaillée. Enfin, nous décrirons l'influence de la pression et de la puissance sur les instabilités.

II. A. Présentation des instabilités

Dans le chapitre 1, nous avons vu qu'un réacteur à couplage inductif (ICP) possède deux modes de fonctionnement. A basse puissance, le couplage entre la source et le plasma est de type capacitif, la densité électronique est faible. A plus haute puissance, le couplage entre la source et le plasma est plus efficace, le couplage devient inductif. La densité électronique est alors élevée. Pour un plasma électropositif, la transition entre ces deux modes de fonctionnement s'opère à une puissance fixe. En revanche, en plasma électronégatif, la transition s'opère sur une gamme de puissance. Dans cette région en puissance, coexistent les modes inductif et capacitif. La décharge (densité électronique n_e et ionique n_i , température électronique T_e , potentiels plasma V_p et flottant V_f) oscille entre ces deux couplages. Cette région est dite instable.

Avant d'étudier les instabilités, les zones d'instabilités sont déterminées en fixant la pression et en augmentant progressivement, ou en diminuant progressivement la puissance. Une sonde de référence plongée dans le plasma nous permet de suivre les variations du potentiel flottant, enregistrées sur un oscilloscope. La figure 13 présente la plage d'instabilité en plasma d'oxygène. Dans ce plasma, les instabilités apparaissent à basse puissance et à des pressions inférieures à 15 mTorr. Que l'on augmente la puissance, ou qu'on la diminue, la zone d'instabilité diffère. Un phénomène d'hystérésis apparaît. En effet, par diminution de la puissance, la puissance pour laquelle apparaissent les instabilités est inférieure à celle pour laquelle les instabilités disparaissent lorsque la puissance augmente.

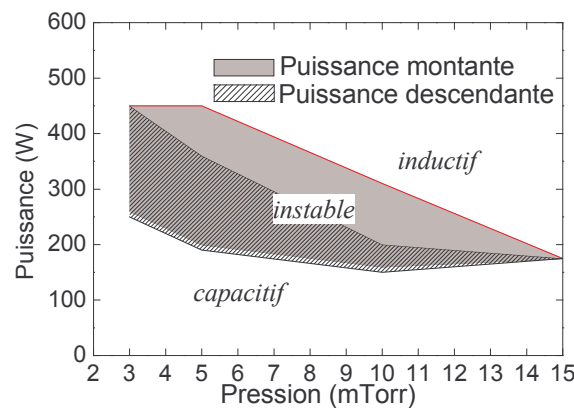


figure 13 : Zones d'instabilité en puissance et pression pour un plasma d'oxygène

Pour caractériser les instabilités, le diagnostic de la sonde de Langmuir doit être résolu temporellement. En effet, nous avons vu, dans le chapitre 2, que les courbes de sonde sont bruitées lorsque le plasma présente des instabilités. Les paramètres électriques du plasma ne sont alors pas accessibles. En synchronisant l'acquisition des courbes $I(V)$ avec les instabilités, des

caractéristiques $I(V)$ sont obtenues à plusieurs instants au cours de l'instabilité. La figure 14 présente un réseau de courbes $I(V)$ obtenues à différents instants, pendant l'instabilité, en plasma d'oxygène à 10 mTorr. Les courbes, non bruitées, sont exploitables, les paramètres plasma peuvent alors être calculés. De fortes variations du courant de saturation électronique sont observées. Ceci correspond à des variations importantes de la densité électronique pendant l'instabilité.

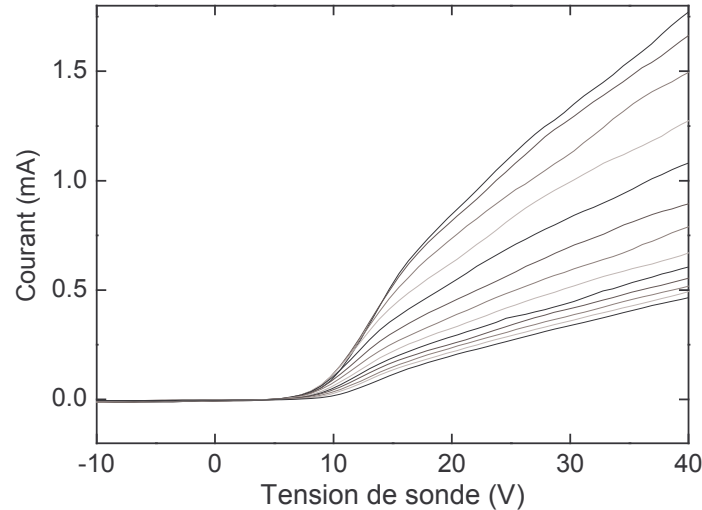


figure 14 : Caractéristiques $I(V)$ obtenues en plasma d'oxygène 40 sccm, 10 mTorr, 190 W, pendant des instabilités. Une courbe est obtenue toutes les 20 μ s.

II. B. Etude des variations des paramètres plasma pendant l'instabilité

Les instabilités apparaissent comme des variations temporelles de la densité électronique, de la température électronique, des potentiels plasma et flottant, du flux d'ions. La figure 15 présente la densité et la température électroniques pendant les instabilités, à 260 W et 5 mTorr. Pour comparaison, les valeurs de la densité et de la température électronique sont également indiquées en régime stable capacitif (100 W), et stable inductif (500 W et 1000 W). Les instabilités apparaissent comme des oscillations périodiques à une fréquence donnée. Dans l'exemple présenté, la fréquence d'instabilité est de 1,3 kHz.

La variation importante de la densité électronique montre clairement le passage entre deux modes de fonctionnement : le régime capacitif basse densité ($n_e = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$) et le régime inductif haute densité ($n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). En régime stable capacitif à 100 W, la densité électronique est de $3,4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, elle est de $1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ en régime stable inductif à 500 W. Les densités électroniques obtenues en régime stable encadrent donc les variations de la densité électronique pendant l'instabilité.

La température électronique oscille entre 2,0 eV et 2,8 eV. Cette variation est également importante car la température électronique est un paramètre majeur de la dynamique d'un plasma. En effet, les coefficients d'ionisation et de dissociation du gaz dépendent exponentiellement de la température électronique. La composition chimique et ionique du plasma est largement modifiée lorsque la température électronique varie. Ainsi, la gravure diffère avec la température électronique.

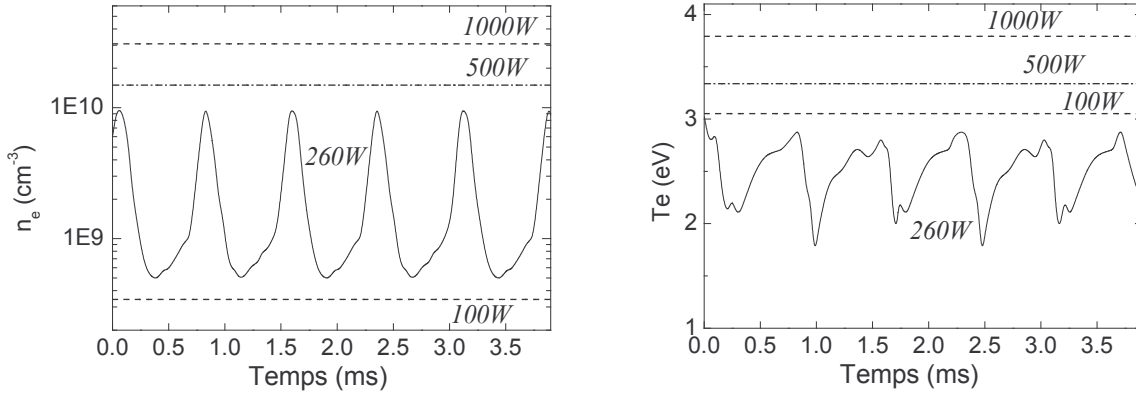


figure 15 : Evolution de la densité électronique et de la température électronique en plasma d'oxygène 40 sccm, 5 mTorr, à différentes puissances source : 100 W capacitif, 260 W en instabilités, et 500 W et 1000 W inductif

Le développement de la sonde plane résolue en temps nous permet d'obtenir le flux d'ions pendant l'instabilité. La figure 16 présente l'évolution du flux d'ions dans les mêmes conditions plasma que l'exemple précédent. Les variations du flux d'ions à 260 W sont élevées, passant de $0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $0,38 \text{ mA.cm}^{-2}$. En régime inductif, la densité électronique et le flux d'ions sont environ 20 fois supérieurs aux valeurs du régime capacitif.

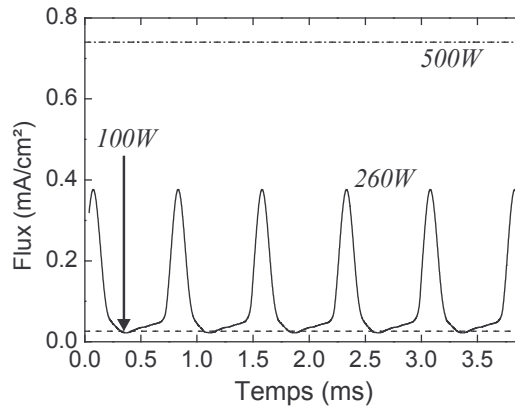


figure 16 : Evolution du flux d'ions en plasma d'oxygène 40 sccm, 5 mTorr, à différentes puissances source : 100 W capacitif, 260 W en instabilités, et 500 W inductif

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les ions négatifs sont à l'origine des instabilités. Plus précisément, c'est la différence d'échelle des temps caractéristiques de l'ionisation et de l'attachement qui induit des instabilités. Aussi, il est intéressant d'estimer la fraction d'ions négatifs $\alpha = n_-/n_e$, et en particulier de suivre son évolution temporelle. Pour déterminer cette fraction d'ions négatifs, le flux d'ions normalisé doit être calculé (cf. annexe). Le modèle de Sheridan et Chabert [Sheridan99] est alors utilisé pour déterminer la fraction d'ions négatifs. Le flux d'ions normalisé peut être déterminé par le rapport des courants de saturation, ou par la différence $V_p - V_f$. Le flux d'ions est déterminé par la sonde plane, le flux d'électrons par la sonde cylindrique. Ces deux diagnostics n'étant pas synchronisés, le calcul de la fraction d'ions négatifs par le rapport des courants de saturation est sujet à des erreurs. Aussi, nous avons estimé la fraction d'ions négatifs

par la différence $V_p - V_f$ (cf. annexe). La figure 17 présente simultanément l'évolution de la densité électronique, de la température électronique, et de la fraction d'ions négatifs. En plasma d'oxygène (275 W, 11 mTorr), Corr et al. [Corr03] observe que lorsque la densité électronique est maximale, la fraction d'ions négatifs est minimale. Ces résultats sont également ceux que nous obtenons.

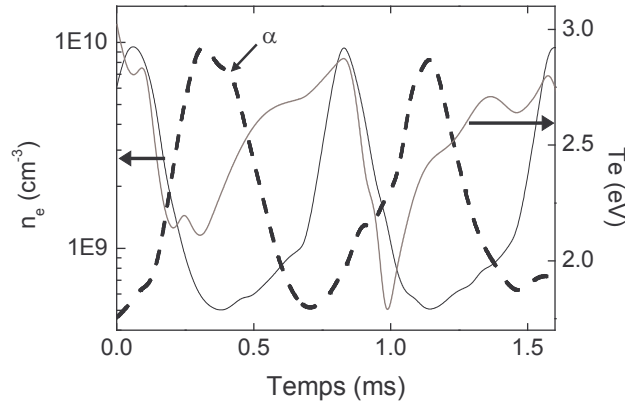


figure 17 : Evolution de la densité et la température électronique, et de la fraction d'ions négatifs (unité arbitraire) en plasma d'O₂, 260 W, 5 mTorr. α varie entre 10 et 40.

Les évolutions de la température et de la densité électronique peuvent être interprétées comme suit : à partir du régime capacitif, l'augmentation de la température électronique favorise les réactions d'ionisation, entraînant l'augmentation de la densité électronique. Un régime inductif est atteint. La puissance injectée au plasma est constante, la densité électronique est élevée. Par conséquent, le maintien du plasma peut s'effectuer avec une température électronique moins élevée. Ainsi, la température électronique diminue. L'ionisation est alors ralentie, l'attachement électronique est toujours présent (α augmente), et par suite la densité électronique baisse. Un régime capacitif est atteint. Pour maintenir le plasma, la température électronique augmente à nouveau.

Grâce à un modèle prenant en compte les équations d'évolution au cours du temps des espèces chargées en mélange Ar-SF₆ (1 : 1), P. Chabert [Chabert01] trouve des évolutions similaires pour ces paramètres plasma. Cependant, le déphasage entre l'évolution de la densité électronique et celle de la température électronique est plus important. La température électronique est maximale lorsque la densité électronique est minimale.

II. C. Influence de la pression

Dans ce paragraphe, nous comparons les évolutions de la densité et de la température électroniques en fonction de la pression. Pour effectuer ces comparaisons, la puissance doit être identique pour les différentes pressions. Nous présentons n_e et T_e sur les figure 18 et figure 19 à 3 mTorr et 5 mTorr respectivement, pour une puissance source d'environ 300 W, puis sur les figure 20 et figure 21 à 8 mTorr et 10 mTorr respectivement, pour une puissance source de 190 W. En première observation, les instabilités prennent différentes formes, en fonction des conditions opératoires. La fréquence et l'amplitude des oscillations diffèrent avec la pression. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 1.

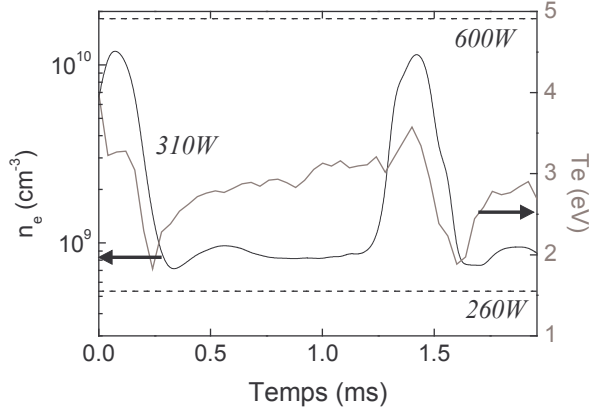


figure 18 : Variation temporelle de la densité et la température électronique en plasma O_2 3 mTorr 310 W

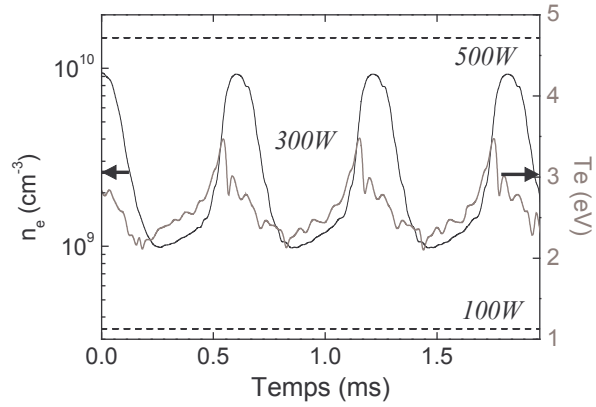


figure 19 : Variation temporelle de la densité et la température électronique en plasma O_2 5 mTorr 300 W

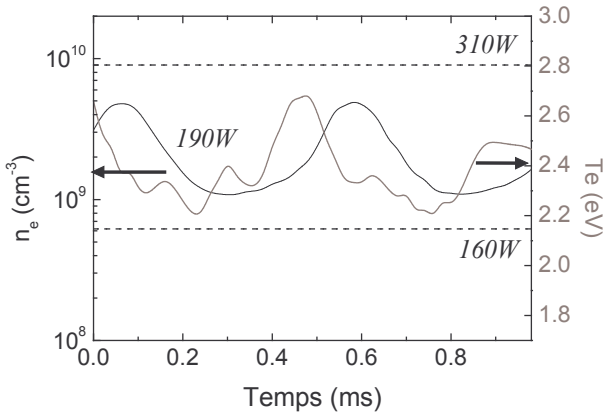


figure 20 : Variation temporelle de la densité et la température électronique en plasma O_2 8 mTorr 190 W

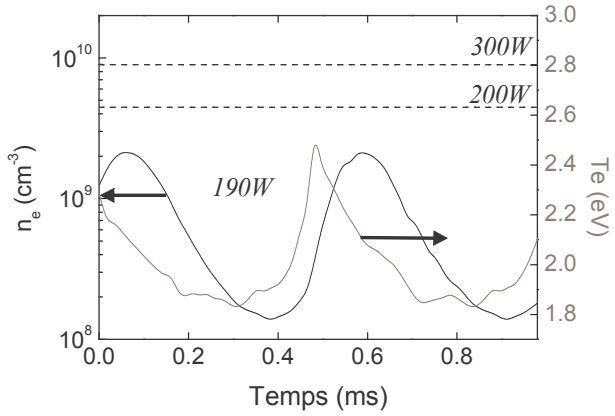


figure 21 : Variation temporelle de la densité et la température électronique en plasma O_2 10 mTorr 190 W

La fréquence des instabilités varie de 740 Hz à 3 mTorr, à 1,6 kHz à 5 mTorr. En revanche, elle est identique à 8 et 10 mTorr. Aussi, les variations de fréquence ne peuvent être expliquées par un changement de pression. En plasma inductif en oxygène, Corr et al. [Corr03] montre expérimentalement que la fréquence f des instabilités augmente avec la pression p , la loi de proportionnalité étant $f \propto p^{1.5}$. Nous n'observons pas cette évolution.

L'amplitude de variations de la densité électronique varie d'une condition à l'autre. Elle est multipliée par 4 à 8 mTorr, alors qu'elle augmente fortement à 10 mTorr ($\times 15$). De plus, le temps passé en régime capacitif varie d'une condition à l'autre (entre 3 mTorr et 5 mTorr). Enfin, la forme des oscillations de la température électronique diffère avec la pression. Il n'est a priori pas aisé d'interpréter ces résultats car les plages d'instabilité diffèrent d'une pression à l'autre. A puissance fixée, les instabilités sont plus ou moins proches du régime inductif (ou capacitif) selon la pression. Ainsi, nous avons étudié l'influence de la puissance à pression fixée.

tableau 1 : Variation des paramètres plasma observés pendant les instabilités. Influence de la pression sur la densité électronique, la température électronique, et la fréquence des instabilités.

	3 mTorr-310 W	5 mTorr-300 W	8 mTorr-190 W	10 mTorr-190 W
T_e haut (eV)	3,5	3,4	2,7	2,5
T_e bas (eV)	1,9	2,2	2,2	1,8
n_e inductif (cm^{-3})	$1,1 \cdot 10^{10}$	$9,2 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$
n_e capacitif (cm^{-3})	$7,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^8$
Fréquence (kHz)	0,74	1,6	1,9	1,9

II. D. Influence de la puissance

L'influence de la puissance sur les instabilités est présentée sur la figure 22, pour une pression de 5 mTorr. En augmentant la puissance, la fréquence des instabilités augmente. De 460 Hz à 200 W, la fréquence augmente à 1,6 kHz pour une puissance de 260 W. Cette observation se comprend puisqu'en augmentant la puissance, la décharge approche le régime inductif et l'accroche donc plus facilement.

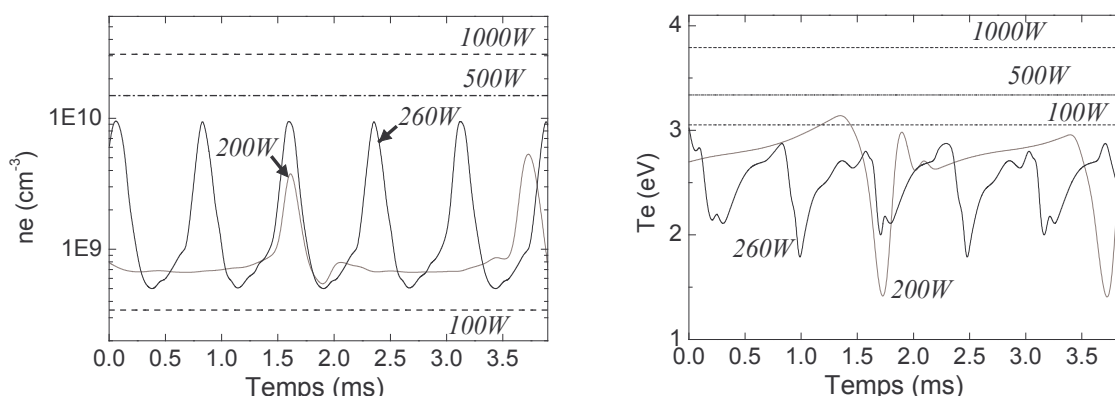


figure 22 : Evolution de la densité électronique et de la température électronique en plasma d'oxygène 40 sccm, 5 mTorr, à différentes puissances source : 100 W capacitif, 200 W et 260 W en instabilités, et 500 W et 1000 W inductif

En conclusion, les instabilités peuvent prendre des allures très différentes en fonction des conditions opératoires. Notamment, nous observons des variations de la fréquence d'instabilité ainsi que du temps passé en régime capacitif. Tout se passe comme si la décharge effectuait des sauts en mode inductif sans pouvoir l'accrocher.

III. Instabilités en plasma fluorocarboné C_2F_6 et CHF_3

Les plasmas fluorocarbonés sont électronégatifs. De ce fait, ils présentent des instabilités. Ces plasmas sont largement utilisés pour la gravure des diélectriques. Il apparaît donc essentiel de caractériser électriquement ces plasmas, afin de contrôler la gravure des matériaux. Les plages d'instabilité seront tout d'abord présentées. Le flux d'ions sera ensuite mesuré pendant les instabilités en plasma de C_2F_6 . Puis, nous montrerons l'effet des instabilités sur la gravure des matériaux Si, SiO_2 , et $SiOCH$ poreux.

III. A. Plages d'instabilité

Contrairement au plasma d'oxygène, les instabilités observées en plasmas de C_2F_6 et CHF_3 sont de deux types :

- ↳ Les instabilités observées à la fois dans la source plasma et dans la chambre de diffusion, appelées instabilités « source », oscillations de relaxation.
- ↳ Les instabilités observées uniquement dans la chambre de diffusion, appelées instabilités « downstream » ou « en aval ».

Les instabilités dites « source » correspondent à celles observées en plasma d'oxygène. Elles présentent généralement une seule fréquence d'instabilité de l'ordre de 0,5 à 3 kHz. Elles sont présentes dans la source plasma et dans la chambre de diffusion. Afin de vérifier si une propagation axiale de l'instabilité avait lieu (de la source vers la chambre de diffusion), le flux d'ions et l'intensité de la raie d'émission de l'argon (750,4 nm) ont été simultanément mesurés. Le flux d'ions est mesuré dans la chambre de diffusion, au niveau du porte-substrat, l'intensité de la raie Ar^* est mesurée dans la source plasma. Pour cela, 1 sccm d'argon est ajouté au plasma fluorocarboné. La figure 23 présente ces mesures en plasma de CHF_3 à 150 W. Les oscillations de l'intensité de la raie Ar^* et du flux d'ions sont en phase. Aucune propagation axiale de l'instabilité n'a lieu.

Les instabilités dites « en aval » ne sont pas observées dans la source plasma. En effet, par spectroscopie d'émission optique, nous n'observons pas de variation de l'intensité de la raie Ar^* (1 sccm d'argon est ajouté au plasma fluorocarboné). Ces instabilités présentent généralement un spectre en fréquence beaucoup plus large que celui observé pour les instabilités source, elles sont plus bruitées. Typiquement, les fréquences d'instabilités varient de 20 Hz à quelques kiloHertz selon les conditions plasma.

Enfin, notons que sans observation des instabilités dans la source, il est parfois difficile de différencier les instabilités « source » et « en aval ».

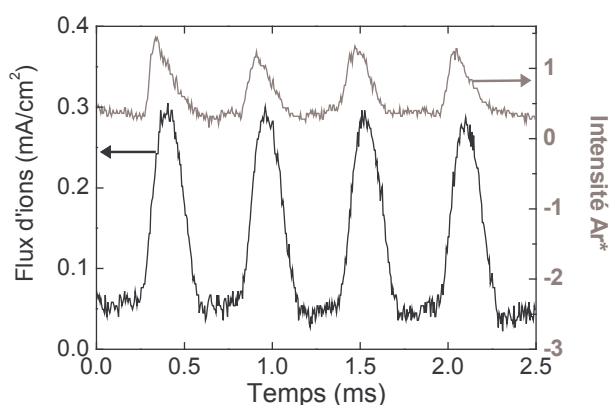


figure 23 : Evolution du flux d'ions mesuré dans la chambre de diffusion et de l'intensité de la raie d'argon (750,4 nm) mesurée dans la source, en plasma de CHF_3 , 5 mTorr, 150 W

Les plages d'instabilités « source » et « en aval » des plasmas CHF_3 et C_2F_6 sont indiquées sur la figure 24. En CHF_3 , les instabilités « source » sont observées à basse puissance. Au-delà de environ 200 W, les instabilités sont de type « en aval ». Par contre, au-dessus de 600 W environ, plus aucune instabilité n'est constatée. Les conditions de gravure que nous avons utilisées par la suite, CHF_3 5 mTorr 1500 W, ne sont donc pas instables. En plasma de C_2F_6 , le plasma est stable tant que la puissance n'excède pas 150 W. Au-delà, le plasma est toujours instable, que ce soit des instabilités « source » ou « en aval ». Ce résultat montre que quelles que soient les conditions de gravure en plasma de C_2F_6 , des instabilités sont présentes. Or, ce gaz est très étudié, notamment pour la gravure profonde du silicium [Gaboriau01], ou pour la gravure de matériaux low- κ [Eon04b]. A la fin de son travail de thèse, Eon [Eon05] a d'ailleurs utilisé la sonde plane que nous avons mise au point pour mesurer le flux d'ions en plasma de C_2F_6 pur ou additionné d'argon, d'hydrogène, ou d'oxygène. L'obtention du flux d'ions dans ces conditions est indispensable pour une meilleure compréhension des mécanismes de gravure. C'est l'objet de la partie suivante.

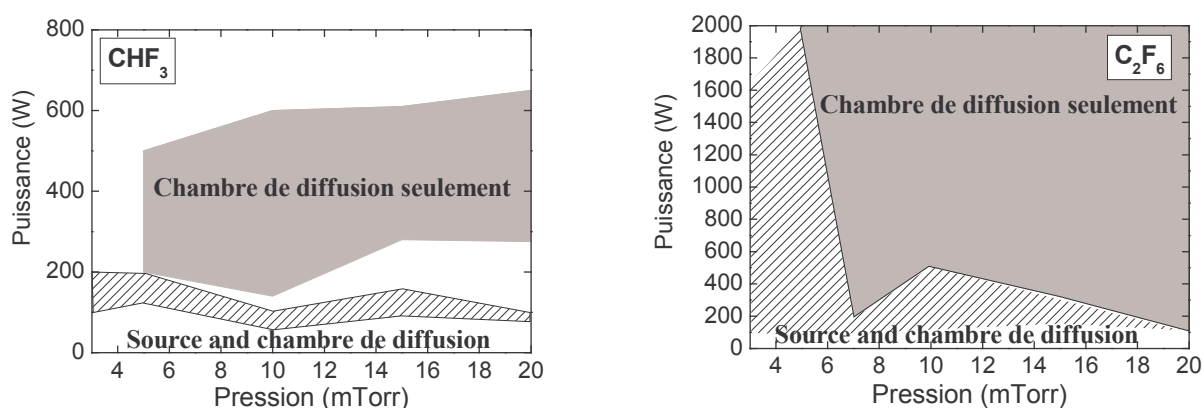


figure 24 : Plages d'instabilité en plasma de CHF_3 (gauche) et C_2F_6 (droite). La zone hachurée correspond aux instabilités observées à la fois dans la source et dans la chambre de diffusion. La zone grisée correspond aux instabilités observées uniquement dans la chambre de diffusion.

III. B. Flux d'ions en plasma de C_2F_6

Grâce à la sonde plane polarisée en RF, le flux d'ions peut être mesuré pendant les instabilités, en plasma polymérisant, tels que les gaz fluorocarbonés. Pour caractériser la gravure pendant les instabilités, nous avons tout d'abord mesuré le flux d'ions en plasma de C_2F_6 en fonction de la pression. Les résultats sont présentés sur la figure 25, pour une puissance de 1500 W. Nous constatons premièrement que le flux d'ions varie énormément pendant l'instabilité, de 25% à 50% par rapport à la valeur minimale, selon la pression. De plus, la valeur moyenne du flux d'ions diminue avec l'augmentation de la pression, comme la densité électronique (cf. figure 27). Enfin, les instabilités présentent un spectre en fréquences plus ou moins large. Notons que selon la pression, les instabilités observées sont de type « en aval » ou « source ». Une fréquence principale est détectée de l'ordre du kHz, accompagnée de fréquences plus élevées. La figure 26 présente l'évolution de la fréquence principale des instabilités, observées en plasma de C_2F_6 à 1500 W. Dans ces conditions de plasma, la fréquence est proportionnelle à la racine carrée de la pression. En modélisant une décharge ICP en plasma de SF_6 , Chabert et al. [Chabert01] montrent que la fréquence des instabilités « source » est proportionnelle à la racine carrée du produit pression par

densité électronique : $f \propto (n_g n_e)^{1/2}$, avec n_g la densité de neutres. En plasma de C_2F_6 , nous observons une proportionnalité entre la fréquence des instabilités « en aval » et la densité de neutres. Toutefois, ces deux types d'instabilités ont des origines différentes et ne peuvent être comparées.

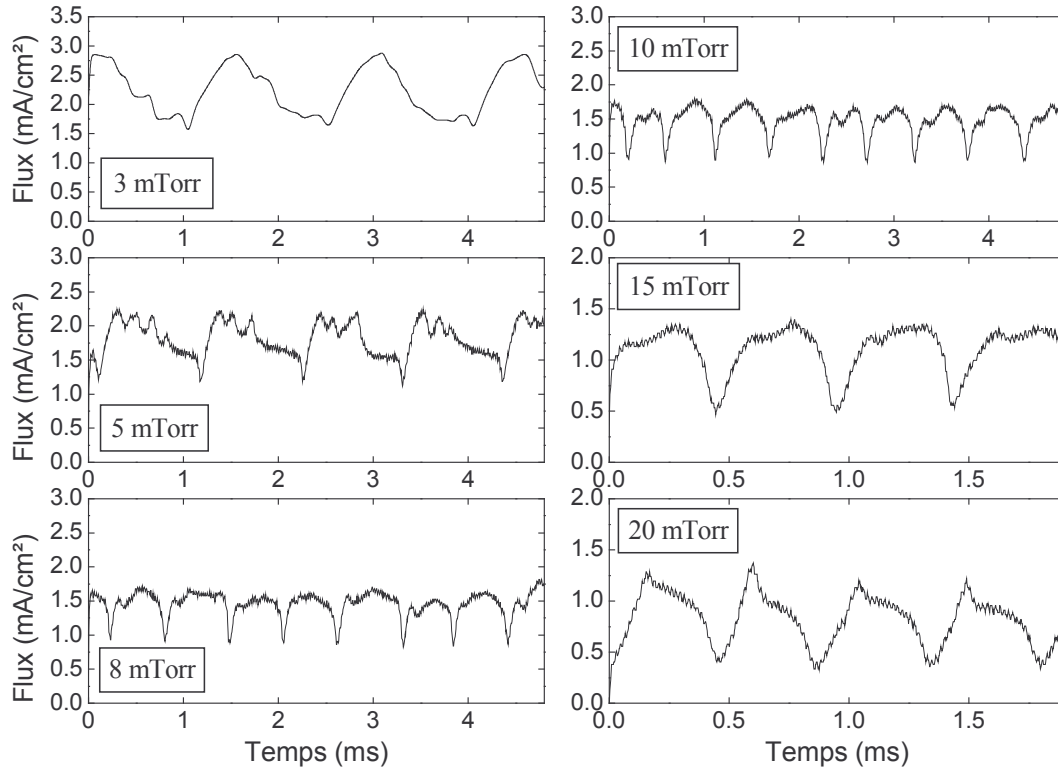


figure 25 : Influence de la pression sur l'évolution du flux d'ions en plasma de C_2F_6 40 sccm 1500 W

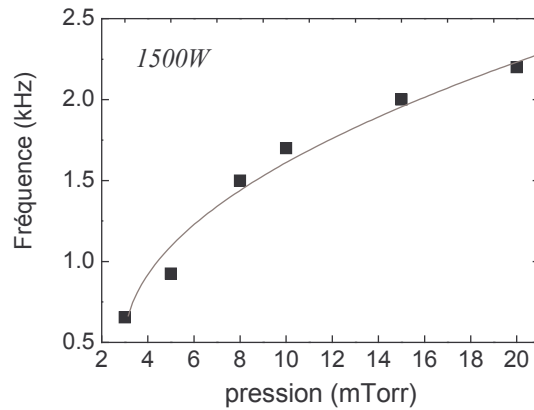


figure 26 : Evolution de la fréquence principale des instabilités avec la pression en plasma de C_2F_6 40 sccm, 1500 W

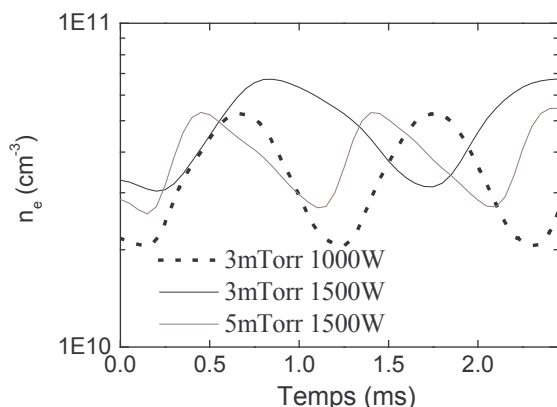


figure 27 : Densité électronique en plasma de C_2F_6 40 sccm pendant les instabilités

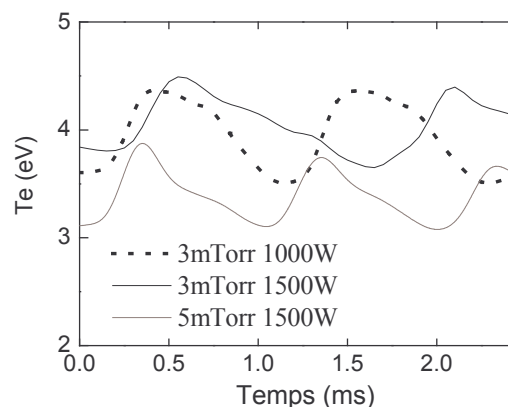


figure 28 : Température électronique en plasma de C_2F_6 40 sccm pendant les instabilités

L'influence de la puissance sur le flux d'ions est présentée sur la figure 29 pour une pression de 3 mTorr. En valeur moyenne, le flux d'ions augmente avec la puissance. L'amplitude des oscillations est élevée à 1500 W, puis décroît. Le flux d'ions devient très bruité à 1700 W. Enfin, les instabilités disparaissent à 1900 W.

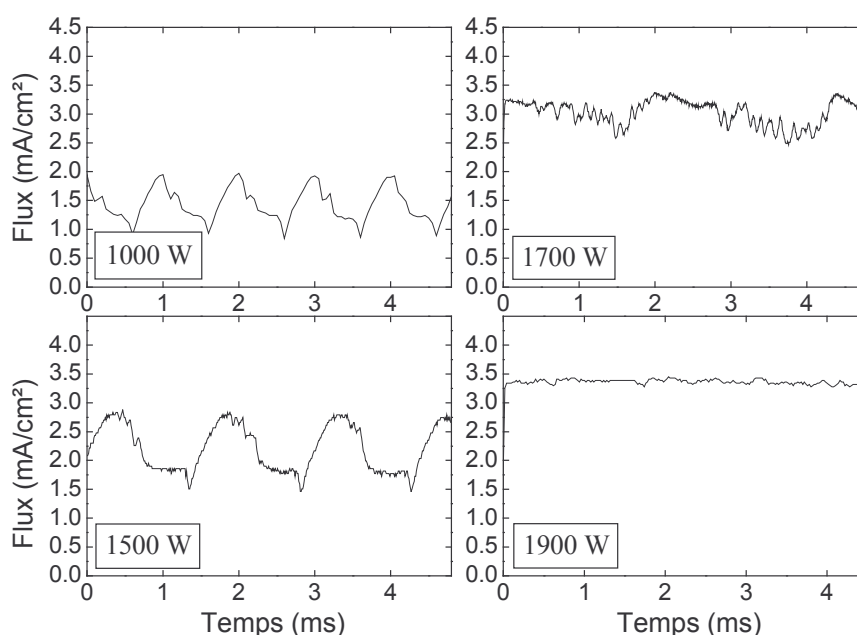


figure 29 : Influence de la puissance sur l'évolution du flux d'ions en plasma de C_2F_6 40 sccm 3 mTorr

Les mesures de sonde plane et de sonde cylindrique résolues en temps en plasma de C_2F_6 nous permettent de suivre simultanément la densité en ions négatifs, la densité électronique, la température électronique et le flux d'ions au cours d'une instabilité. Un exemple en est donné sur la figure 30 en plasma de C_2F_6 1000 W, 5 mTorr. Bien que ces résultats soient un peu bruités, ces mesures indiquent que le suivi temporel des paramètres électriques du plasma est réalisable. Les instabilités peuvent être étudiées. Sur cet exemple, nous observons un léger déphasage entre la

densité électronique, la densité en ions négatifs et le flux d'ions. Ce déphasage varie selon les conditions plasma.

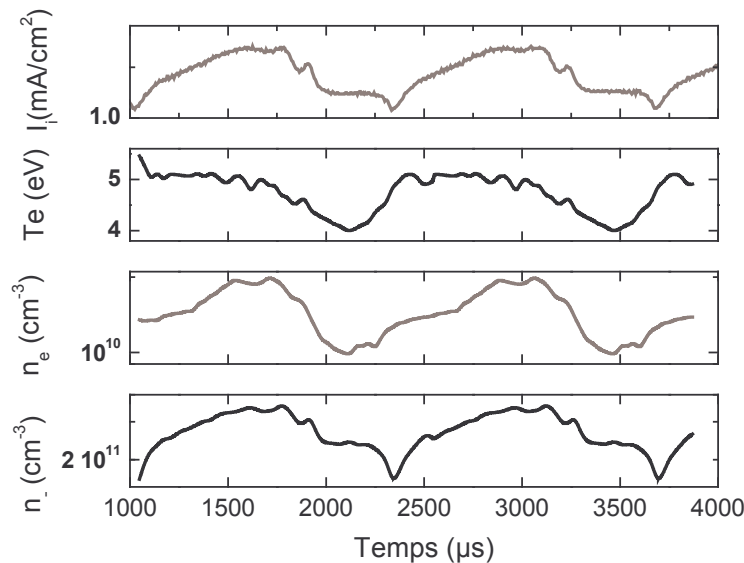


figure 30 : Evolution des paramètres électriques du plasma (densité en ions négatifs, densité électronique, température électronique, et flux d'ions) pendant des instabilités en plasma de C_2F_6 , 1000 W, 3 mTorr

En conclusion, les instabilités et donc le flux d'ions prennent différentes allures selon la pression et la puissance. Il est difficile de prévoir l'évolution du flux d'ions (amplitude, fréquence) pendant les instabilités. Aussi, une mesure fiable du flux est indispensable à l'étude des mécanismes de gravure. La sonde plane est le diagnostic de choix pour ces mesures.

III. C.Gravure et instabilités

Afin de montrer l'influence des instabilités sur la gravure des matériaux Si, SiO_2 , et $SiOCH$ poreux, des gravures ont été réalisées en régime stable et en régime instable. Le plasma de C_2F_6 est toujours instable au-delà de 150 W. Pour "stabiliser" ce plasma et étudier l'influence des instabilités sur la gravure de matériaux, 50% d'argon est ajouté à C_2F_6 . Cependant, il reste difficile d'obtenir des conditions proches en pression et puissance, qui soient à la fois stable et instable.

Aussi, nous avons travaillé en plasma de CHF_3 . Ce plasma présente une zone d'instabilité « source » à basse puissance. Industriellement, la gravure des matériaux n'est pas réalisée à si basse puissance. Cependant, afin d'étudier l'influence des instabilités sur la gravure, nous avons réalisé des gravures à 200 W et 3 mTorr. Cette condition a l'avantage d'être instable, lorsque la puissance est augmentée, et stable lorsque la puissance est diminuée. En effet, dans le chapitre 1, nous avons vu que la puissance de transition entre les modes capacitif et inductif est différente de la puissance de transition inductif-capacitif. Un phénomène d'hystérésis a lieu. Ainsi, il est possible d'obtenir deux régimes de fonctionnement à 200 W : un régime stable inductif, et un régime instable. Le flux d'ions dans ces conditions est présenté sur la figure 31. Il vaut environ $0,30 \text{ mA/cm}^2$ en régime stable, et varie entre 0,05 et $0,35 \text{ mA/cm}^2$ lorsque le régime est instable. La gravure simultanée des

matériaux Si, SiO₂ et SiOCH poreux est réalisée en régime stable ou instable. Pendant la gravure, la tension de polarisation est enregistrée, elle est présentée en figure 32. En régime stable, la tension de polarisation est de 130 V. En régime instable, elle oscille entre 50 et 250 V, à la même fréquence que le flux d'ions, mais en opposition de phase. En effet, la puissance fournie au substrat étant maintenue constante (20 W), lorsque le flux d'ions est maximal, la tension de polarisation est minimale, et inversement. Pendant l'instabilité, un flux d'ions faible est énergétique, tandis qu'un flux d'ions élevé est faiblement énergétique. Aussi, non seulement le flux d'ions varie pendant la gravure en instabilité, mais l'énergie des ions en est également affectée.

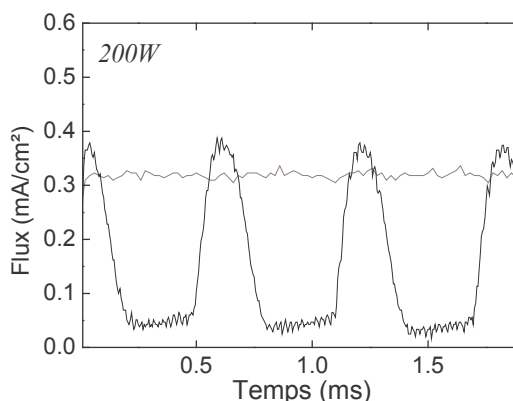


figure 31 : Evolution du flux d'ions en plasma de CHF₃ 40 sccm 3 mTorr avec une puissance source de 200 W en régime stable (gris) et instable (noir).

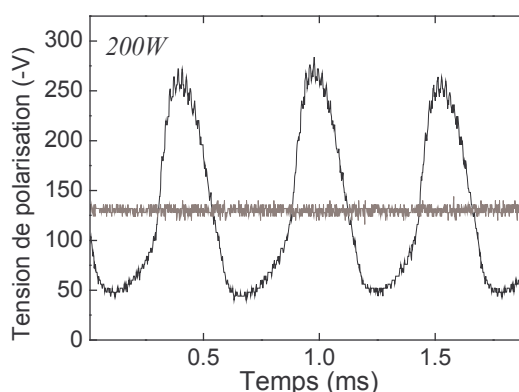


figure 32 : Evolution de la tension de polarisation en plasma de CHF₃ 40 sccm 3 mTorr avec une puissance source de 200 W en régime stable (gris) et instable (noir) pendant la gravure des matériaux Si, SiO₂, et SiOCH poreux.

Après gravure, les matériaux sont analysés par XPS quasi in situ. L'épaisseur de la couche totale modifiée présente à la surface des matériaux après gravure en plasma fluorocarboné est calculée sur les matériaux Si et SiO₂, elle n'est pas calculée sur SiOCH poreux, car le modèle de surface de ce matériau n'est pas un simple empilement matériau/couche modifiée comme nous le verrons dans le chapitre 5. La composition de la couche fluorocarbonée est estimée par son rapport fluor/carbone (F/C), et est calculée sur tous les matériaux. Les résultats sont présentés sur la figure 33.

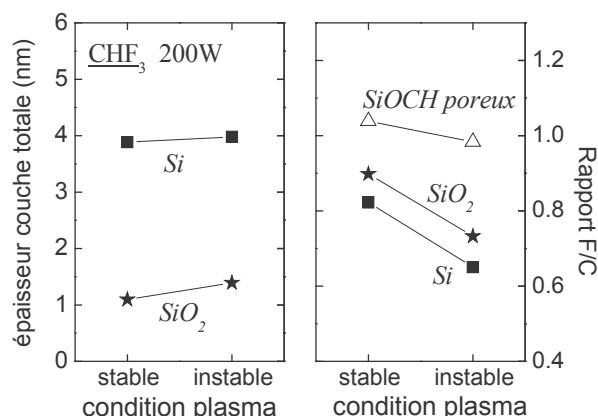


figure 33 : Evolution de la couche fluorocarbonée (épaisseur et composition F/C) en plasma de CHF₃ 40 sccm 3 mTorr 130 V avec une puissance source de 200 W en régime stable et instable.

Pour Si et SiO₂, les épaisseurs de couche totale modifiée varient peu que la condition de gravure soient stable ou instable. En revanche, la composition de la couche fluorocarbonée est modifiée. En effet, le rapport F/C de la couche fluorocarbonée sur Si et SiO₂ est plus faible lorsque le plasma est instable. Une telle évolution est également observée pour le matériau SiOCH poreux. Ainsi, la couche fluorocarbonée diffère selon la nature stable ou instable du plasma.

L'épaisseur gravée est suivie par ellipsométrie pour le matériau SiOCH poreux. La vitesse de gravure en plasma stable est de 79 nm/min, et en plasma instable de 60 nm/min. Ainsi, dans ces conditions plasma de faible puissance, les instabilités entraînent une réduction de la vitesse de gravure du matériau SiOCH poreux de 25% par rapport au régime stable.

Par conséquent, la présence d'instabilités dans le plasma entraîne une modification la composition de la couche fluorocarbonée à la surface des matériaux, la vitesse de gravure des matériaux en est alors affectée. Les mécanismes de gravure des matériaux sont probablement identiques en plasma stable ou instable, mais le procédé de gravure est différent puisque pendant les instabilités, la composition du plasma peut varier, le flux d'ions oscille, et l'énergie des ions varie. La compréhension du procédé de gravure en plasma instable est donc difficile.

Dans le chapitre 5, nous verrons que pulser la tension de polarisation, et donc l'énergie des ions, entraîne également une modification de la composition de la couche fluorocarbonée à la surface des matériaux. Nous verrons notamment que le rapport F/C de la couche fluorocarbonée augmente lorsque la tension de polarisation est pulsée. A l'inverse, en instabilité, nous observons que le rapport F/C diminue lorsque l'énergie des ions oscille. Cependant, pendant les instabilités, la composition (ion et neutre) du plasma peut varier. Et d'autre part, le flux d'ions varie. Aussi, les procédés de gravure pendant les instabilités et lorsque la tension de polarisation est pulsée diffèrent. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour comprendre le procédé de gravure pendant les instabilités.

IV. Caractérisation des plasmas à base CHF_3 , dans nos conditions de gravure

Afin de comprendre les plasmas de gravure employés par la suite, des analyses des espèces présentes dans le plasma ont été effectuées par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique. La sonde plane nous permet de mesurer le flux d'ions dans ces plasmas : c'est l'objet de la première partie. Ensuite, nous présenterons les espèces neutres en plasma de CHF_3 à 1500W et 5mTorr, additionné ou non d'argon ou d'hydrogène, ainsi que le taux de dissociation de ces plasmas. Puis, nous analyserons la population ionique. Enfin, nous montrerons l'effet de la tension de polarisation sur la densité relative en fluor atomique, espèce gravante principale.

IV. A. Flux d'ions

Avant la mise au point de la sonde plane, dans les précédentes études [Gaboriau01], le flux d'ions était estimé en représentant la puissance appliquée au porte-substrat (P_{bias}) en fonction de l'énergie des ions (V_{bias}) (cf. figure 34). Une relation linéaire entre ces deux grandeurs est observée, sous-entendant que le flux d'ions est constant quelle que soit l'énergie des ions. La pente de cette courbe donne une idée du flux d'ions. Cette alternative à la mesure du flux d'ions permet d'estimer les variations du flux d'ions d'un plasma à l'autre.

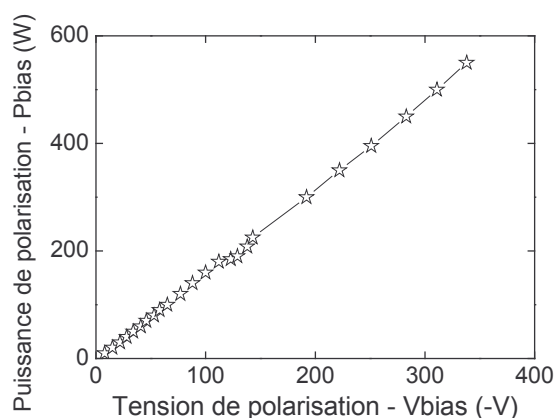


figure 34 : Evolution de la puissance appliquée au substrat en fonction de la tension de polarisation en plasma de CHF_3 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

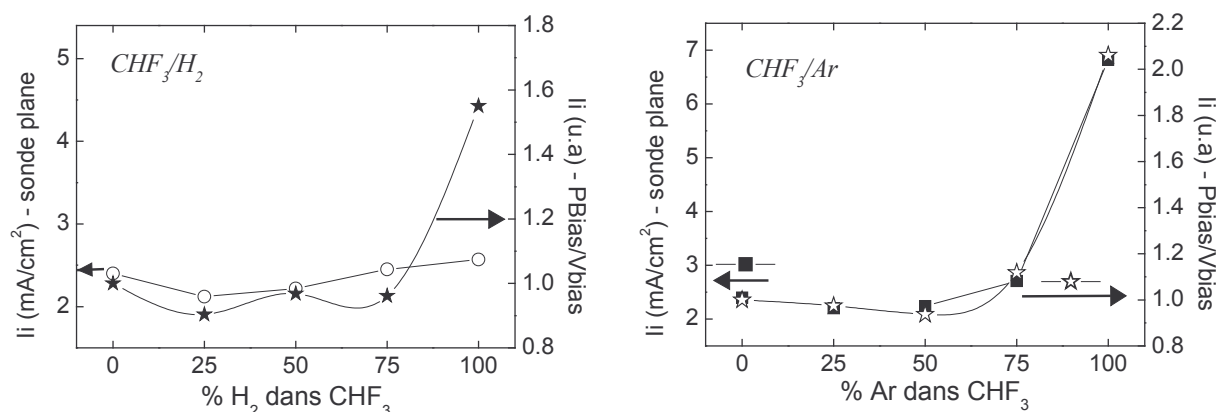


figure 35 : Comparaison entre la mesure du flux d'ions par sonde plane et l'estimation du flux d'ions par la pente de la courbe $P_{\text{bias}} / V_{\text{bias}}$ en plasma de CHF_3 pur ou additionné d'argon ou d'hydrogène, 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

Sur la figure 35, le flux d'ions mesuré par sonde plane et le flux d'ions estimé par la pente entre P_{bias} et V_{bias} sont comparés en plasma de CHF_3 pur et additionné d'argon ou d'hydrogène. Les variations du flux d'ions par ces deux méthodes sont en bon accord.

Le flux d'ions, mesuré par sonde plane, est résumé sur la figure 36 en fonction du pourcentage d'argon ou d'hydrogène dans les plasmas CHF_3/Ar et CHF_3/H_2 . Dans ces plasmas, le flux d'ions varie peu. En effet, il vaut $2,4 \text{ mA/cm}^2$ en CHF_3 pur, et environ $2,2 \text{ mA/cm}^2$ à 25 et 50% d'argon ou d'hydrogène. Le flux d'ions augmente sensiblement à 75% d'argon dans le plasma, et plus fortement en plasma d'argon pur. Dans les plasmas de gravure étudiés par la suite CHF_3 , CHF_3/Ar (25% et 50%) et CHF_3/H_2 (25% et 50%), l'écart entre les flux maximal et minimal est de 10%. Nous considérerons donc le flux d'ions constant dans ces plasmas. Ainsi, puisque le flux d'ions est constant en plasma de CHF_3 , CHF_3/Ar (25% et 50%) et CHF_3/H_2 (25% et 50%), les rendements de gravure des différents matériaux seront assimilés aux vitesses de gravure.

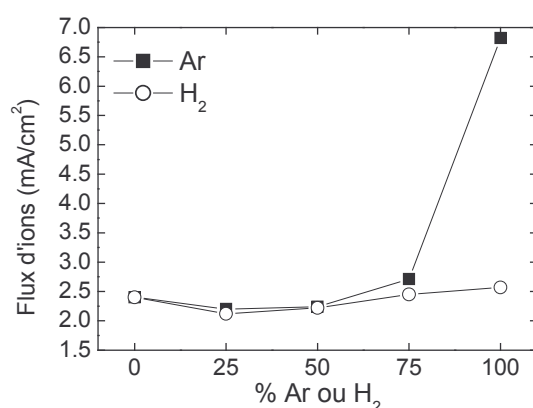


figure 36 : Flux d'ions en fonction du pourcentage d'argon ou d'hydrogène ajouté à CHF_3 , 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

IV. B. Etude des neutres

Pour calculer le taux de dissociation de CHF_3 (cf. chapitre 2-V), $\tau = 1 - I_{ON}/I_{OFF}$, les intensités des espèces CF_3 et CHF_2 obtenues sur le spectre en masse des neutres à 25 eV, majoritaires dans nos plasmas, peuvent a priori être utilisées pour ce calcul. A 25 eV, le signal provient a priori essentiellement de l'ionisation dissociative de CHF_3 et non de l'ionisation directe des radicaux CF_3 et CHF_2 . La figure 37 compare les taux de dissociation calculés à partir des intensités de CHF_2 et CF_3 en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le plasma. En plasma de CHF_3 pur, les deux calculs donnent des résultats différents, alors que par addition d'hydrogène dans le plasma, les résultats concordent.

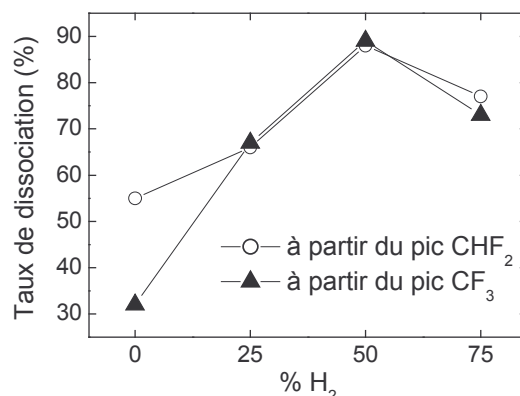


figure 37 : Comparaison des taux de dissociation calculés en plasma de CHF₃/H₂ 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr à partir du radical CHF₂ et du radical CF₃

Pour comprendre cette différence en CHF₃ pur, revenons sur les spectres de masse. Le spectre en masse des espèces neutres est présenté sur la figure 38 en plasma de CHF₃ pur, et en plasma de CHF₃ avec 25% et 75% d'hydrogène. Outre la présence d'espèces CH_yF_z, des espèces plus lourdes sont détectées. En particulier, en plasma de CHF₃ pur, les espèces C₂H₂F₂, C₂H₄F₂ (ou COF₂), C₂HF₃, C₂F₄, C₂HF₄, C₂F₅ sont observées respectivement pour des rapports m/e de 64, 66, 82, 100, 101, et 119. Le signal provenant de ces espèces lourdes décroît, voire disparaît, lorsque l'hydrogène est ajouté au plasma.

Pour le calcul du taux de dissociation, l'intensité du signal est mesurée aux masses m/e=69 et m/e=51. Ce signal provient a priori des réactions d'ionisation dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse selon les réactions : $CHF_3 + e^- \rightarrow CF_3^+ + H + 2e^-$ et $CHF_3 + e^- \rightarrow CHF_2^+ + 2e^-$. Or, tandis que CHF₂⁺ peut être créé à partir des molécules parentes CHF₃ et CH₂F₂, CF₃⁺ peut également être créé par des molécules parentes plus lourdes, telles que C₂F₆, C₂F₄ (cf. chapitre 2, tableau 3). Ainsi, si CF₃⁺ provient de l'ionisation dissociative d'espèces lourdes, l'intensité I_{ON} est sur-estimée, et le taux de dissociation est alors sous-évalué. Ceci explique la faible valeur du taux de dissociation obtenu en CHF₃ pur à partir de l'intensité de CF₃. Par addition d'hydrogène dans le plasma, le signal issu des espèces lourdes diminue fortement, et les calculs du taux de dissociation par les deux méthodes, CHF₂ ou CF₃, sont en accord.

Par la suite, nous présentons uniquement le taux de dissociation obtenu à partir de l'intensité de CHF₂. La figure 39 résume ces résultats en fonction du pourcentage d'argon ou d'hydrogène dans le plasma. En CHF₃ pur, à 1500 W et 5 mTorr, le taux de dissociation vaut environ 55%. Par addition d'hydrogène à CHF₃, la dissociation est accrue, passant à 90% pour 50% d'hydrogène dans le plasma. Le taux de dissociation diminue ensuite légèrement lorsque le plasma est composé de 75% d'hydrogène. L'addition d'argon à CHF₃ favorise également la dissociation de CHF₃. Le taux de dissociation plafonne à 70% pour 25% ou 50% d'argon. Pour le plasma CHF₃/Ar (25%-75%), la dissociation est fortement réduite à 30%.

Ainsi, le taux de dissociation de CHF₃ dans les plasmas utilisés pour la gravure des matériaux est de 55% en CHF₃ pur, et 65% en CHF₃/H₂ (75%-25%) et CHF₃/Ar (50%-50%).

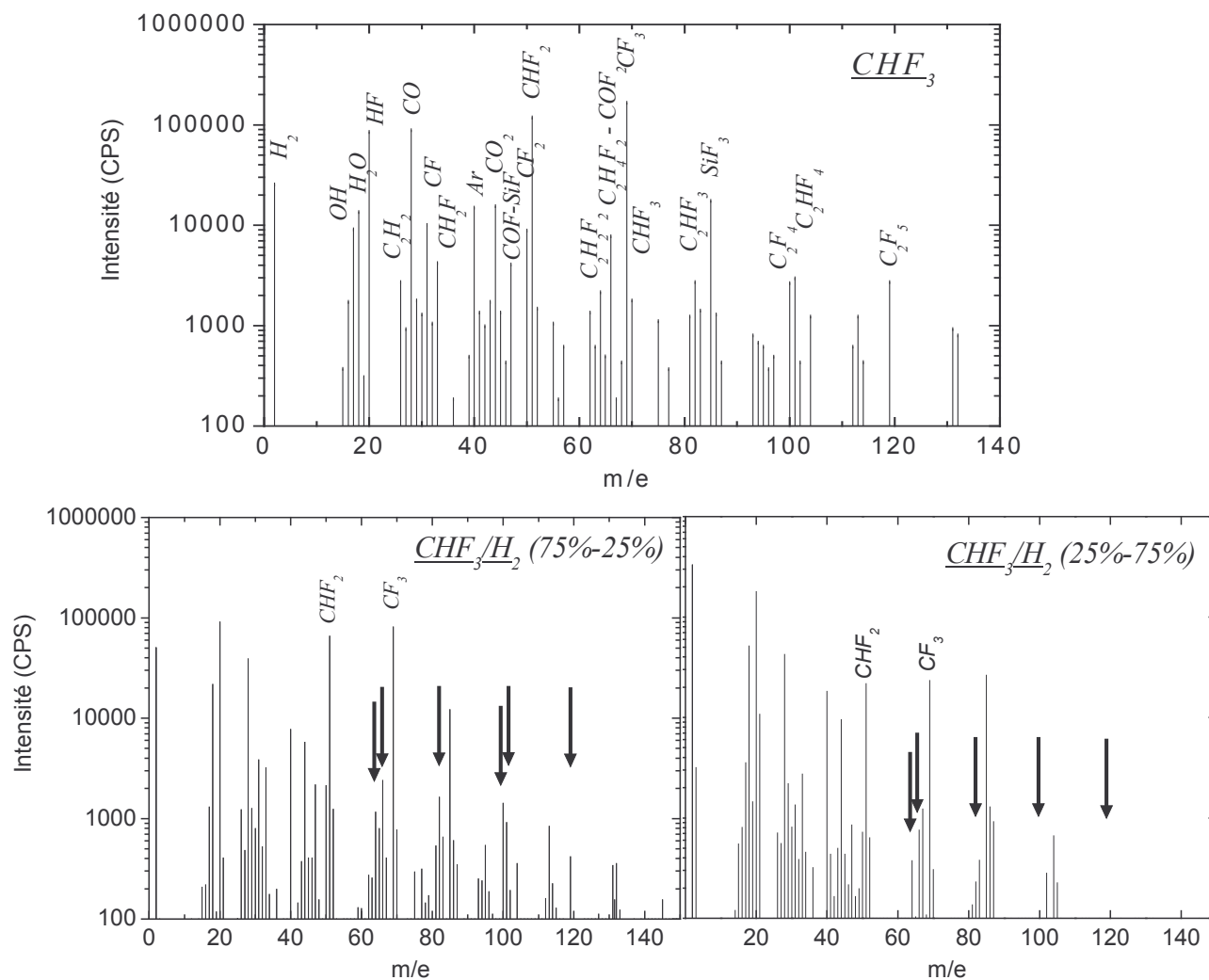


figure 38 : Spectres en masse des neutres obtenus en plasma de CHF_3 (haut) et CHF_3/H_2 (75%-25%) et (25%-75%) 1500 W 5 mTorr pour un faisceau d'électrons de 25 eV. Les espèces lourdes de type C_2F_y disparaissent par ajout d'hydrogène.

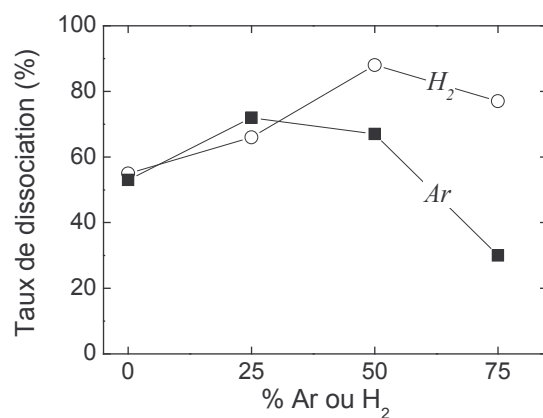


figure 39 : Taux de dissociation de CHF_3 en fonction de l'addition d'hydrogène ou d'argon à CHF_3 à 1500 W 5 mTorr

Les densités des espèces CF_3 et CHF_2 sont calculées en fonction du pourcentage d'argon ou d'hydrogène dans le plasma (cf. figure 40) à partir des seuils d'ionisation (cf. Chapitre 2 V-B2). Ces deux radicaux sont a priori les espèces principales dans les plasmas de cette étude (cf. figure 38). La densité de CF_3 n'a pu être mesurée en plasma de CHF_3/H_2 , car le signal était trop faible. La densité de CHF_2 en plasma de CHF_3 pur est de $1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, elle augmente par addition de 25% d'hydrogène, puis diminue fortement à plus forte dilution, pour atteindre $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à 75% d' H_2 . En plasma de CHF_3/Ar , les densités de CF_3 et CHF_2 augmentent à 25% d'argon, puis diminuent. Avec 25% d'argon ou d'hydrogène ajouté à CHF_3 , l'augmentation de la dissociation de CHF_3 entraîne une augmentation de la densité des radicaux CHF_2 et CF_3 . A plus fort pourcentage d'argon ou d'hydrogène dans le plasma, la dissociation est contre-balançée par la dilution de CHF_3 , ceci explique la diminution de la densité en radicaux CHF_2 et CF_3 .

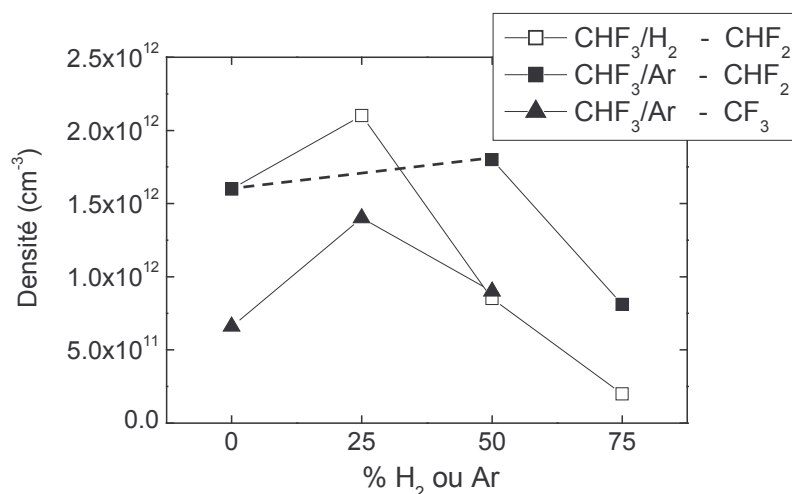


figure 40 : Evolution des densités de CHF_2 et CF_3 en fonction du pourcentage d'argon ou d'hydrogène en plasma de CHF_3/Ar et CHF_3/H_2

Les espèces radiatives du plasma sont suivies en spectroscopie d'émission optique par actinométrie en fonction de l'addition d'hydrogène ou d'argon (cf. figure 41). Rappelons que la normalisation par rapport à la raie d'argon est ajustée à chaque pourcentage d'argon, en plasma de CHF_3/Ar . Nous avons discuté dans le chapitre 2 de la validité de l'actinométrie pour le suivi des radicaux F, CF, CF_2 , CH, H.

Les raies moléculaires normalisées à l'argon CF^* (202,4 nm) et CF_2^* (251,9 nm) présentent une faible intensité dans les plasmas de CHF_3 . Toutefois, l'intensité de CF^* est plus importante que celle de CF_2^* . Ce résultat est en contradiction avec ceux publiés par d'autres auteurs [Miyata96] [Li99] [Schaepekens00], pour lesquels la densité, obtenue par spectrométrie de masse ou par IRLAS (spectroscopie d'absorption infra-rouge par diode laser), en CF_2 est supérieure à celle en CF, en plasma de CHF_3 ICP ou ECR. Par addition de 25% d'argon, les densités en CF et CF_2 augmentent et tendent à saturer à plus forte dilution d'argon. Par addition d'hydrogène, la quantité de CF diminue. Par contre, CF_2 augmente avec 25% d'hydrogène dans le plasma puis décroît à plus fort pourcentage d'hydrogène. Miyata et al. [Miyata96] observent par IRLAS, à l'inverse, une augmentation de CF et une légère diminution de CF_2 par ajout d'hydrogène à CHF_3 , en plasma ECR à 800 W 4 mTorr. Cependant, ces résultats sont à nuancer. En effet, Hebner et al. [Hebner02] et Booth et al. [Booth05] observent par fluorescence induite par laser (LIF) une distribution spatiale

différente des densités en CF et CF₂. En C₂F₆ [Hebner02] et CF₄ [Booth05], la densité en CF est maximale au centre du réacteur, tandis que celle en CF₂ est faible au centre du plasma et augmente près des parois. Nos mesures OES sont effectuées dans l'axe du réacteur, elles sont intégrées sur toute la largeur du réacteur. Aussi, il est possible que les évolutions radiales des radicaux CF et CF₂ soient également différentes en plasma de CHF₃.

En plasma de CHF₃/Ar, les raies normalisées par l'argon H_α^{*} (656,3 nm) et F^{*} (703,7 nm) présentent des évolutions similaires avec le pourcentage d'argon. Les concentrations relatives en H_α et F augmentent à 25% d'argon, pour diminuer ensuite à plus forte dilution. Les principales réactions de création de F et H sont : $\text{CHF}_3 + e^- \rightarrow \text{CHF}_2 + \text{F} + e^-$ et $\text{CHF}_3 + e^- \rightarrow \text{CF}_3 + \text{H} + e^-$. Lors de la dilution de CHF₃ avec 25% d'argon, la dissociation de CHF₃ augmente d'environ 28%. Aussi, la plus forte dissociation favorise la création de F et H. A 50% d'argon, la dissociation est 20% plus importante par rapport au plasma de CHF₃ pur. La dissociation de CHF₃ ne compense plus la dilution de CHF₃ par l'argon, et la quantité de F et H diminue.

En plasma de CHF₃/H₂, H_α^{*} augmente sensiblement avec l'addition d'hydrogène puis plus fortement à 75% d'H₂. La raie normalisée F^{*} diminue constamment par addition d'hydrogène. La diminution du fluor par addition d'hydrogène peut être imputée à la dilution de CHF₃, source de fluor. En effet, la décroissance du fluor est linéaire avec le pourcentage d'hydrogène. Toutefois, le taux de dissociation de CHF₃ augmente également par addition d'hydrogène. Ceci devrait donc conduire à une plus forte concentration en fluor. Or, ce n'est pas le cas. Aussi, des réactions, comme par exemple $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$ consomment le fluor. En plasma de CHF₃/H₂ (75%-25%), ces réactions consommatrices de fluor augmentent de 20% le terme de perte de F par rapport au plasma de CHF₃ pur. En plasma de CHF₃/H₂ (50%-50%) et (25%-75%), le terme de perte de F est doublé par rapport à CHF₃ pur. Lors de l'ajout de CH₄ à CHF₃, Rolland [Rolland00] observe une décroissance plus importante du fluor que par la seule dilution de CHF₃, les réactions consommatrices de fluor sont également plus nombreuses par addition de CH₄ à CHF₃. Par ajout de CH₄ ou H₂ à C₂F₆, Gaboriau et al. [Gaboriau06] montre que la diminution de la concentration en fluor atomique dans le plasma n'est pas uniquement due à la dilution de C₂F₆, ni à la plus forte (ajout de H₂) ou plus faible (ajout de CH₄) dissociation de C₂F₆. En corrélant la diminution du fluor à l'augmentation de la densité en HF, cet auteur montre que les réactions consommatrices de fluor augmentent. Ces résultats concordent avec ceux que nous observons en plasma de CHF₃/H₂. A 75% d'H₂ dans le plasma, H_α^{*} augmente fortement dans le plasma. Seulement, lorsque la quantité de H₂ est importante dans le plasma et que le taux de dissociation de H₂ est faible, H_α^{*} n'est plus représentatif du radical H [Laffosse05]. Dans ces conditions, H_α^{*} provient non seulement de l'excitation directe du radical H, mais également de l'excitation dissociative de H₂. La raie H_γ^{*} (434,0 nm) est, elle, liée à l'état fondamental H [Laffosse05]. H_γ^{*} (434,0 nm) présente peu de variations avec l'ajout d'hydrogène. Il augmente sensiblement par ajout d'H₂, puis diminue dans le plasma à 75% d'H₂. CH^{*} (431,5 nm) varie peu. Notons toutefois que CH^{*} est plus faible lorsque 75% d'hydrogène est présent dans le plasma.

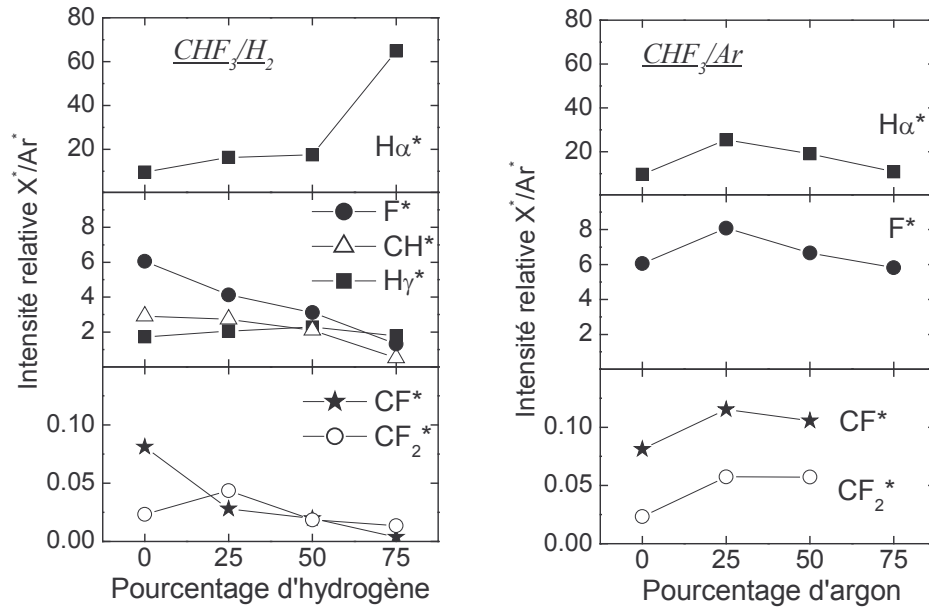


figure 41 : Evolution des rapports X^*/Ar^* pour différentes espèces radiatives du plasma en fonction du pourcentage d'hydrogène ou d'argon dans le mélange à tension de polarisation nulle 1500 W 5 mTorr

Par addition d'argon à C_2F_6 , Eon [Eon04] observe également une augmentation de l'intensité du fluor à 25% d'argon, puis une diminution de l'intensité du fluor à plus fort pourcentage d'argon. Par addition d'hydrogène à C_2F_6 , cet auteur note une diminution de l'intensité du fluor. Ces résultats sont identiques à ceux observés en plasma de CHF_3 .

En résumé, par addition d'argon à CHF_3 , la quantité d'espèces gravantes (CF_x , F) augmente globalement à 25% d'argon, puis diminue à plus fort pourcentage d'argon. En plasma de CHF_3/H_2 , la quantité d'espèces gravantes diminue par addition d' H_2 , tandis que la quantité d'espèces déposantes (CH, H) reste à peu près stable. Bien sûr, nous n'avons pas suivi toutes les espèces présentes dans le plasma. Cependant, ces résultats fournissent les tendances en terme de quantité relative des espèces gravantes et déposantes des plasmas de gravure étudiés par la suite.

IV. C. Etude des ions

Les ions détectés dans nos plasmas sont : CHF_2^+ , CF_3^+ , CF^+ , CF_2^+ , HF^+ , H_2^+ . L'ion H_2F^+ apparaît dans les plasmas de mélange avec H_2 . Notons que F^+ et CH^+ ne sont pas détectés dans nos plasmas. L'ion C^+ est présent en très faible quantité (<0,1%). Les ions plus lourds $C_2F_5^+$, $C_2F_4^+$, $C_2HF_3^+$ sont en proportion très faible en CHF_3 ou en CHF_3/Ar (<0,01%). Ils diminuent avec 25% d'hydrogène et sont absents dans les plasmas à plus fortes concentrations d'hydrogène. Les populations relatives ioniques sont présentées sur la figure 42. Puisque le flux ionique est quasiment constant avec le mélange, les évolutions présentées sont directement proportionnelles aux flux ioniques.

En CHF_3 , l'ion dominant est CHF_2^+ . Excepté pour les dilutions à 75% d' H_2 ou Ar, la densité relative en CHF_2^+ est constante et élevée. Si cet ion était créé majoritairement par la réaction $CHF_3 + e^- \rightarrow CHF_2^+ + F + 2e^-$, la dilution de CHF_3 par l'hydrogène ou l'argon devrait diminuer la

proportion de CHF_2^+ . Or, ce n'est pas le cas. Aussi, le mécanisme privilégié de création de CHF_2^+ est supposé être : $\text{CHF}_2 + e^- \rightarrow \text{CHF}_2^+ + 2e^-$. Cette réaction a, en effet, un seuil de 10,5 eV [Goto94] inférieur à celui de la première réaction (16,4 eV [Christophorou97]). En outre, la concentration en CHF_2 augmente à 25% H_2 puis diminue à plus fort pourcentage. La diminution de la densité relative en CHF_2^+ à 75% d'hydrogène peut s'expliquer par la plus faible densité en CHF_2 (cf. IV. B.figure 40). Pour le plasma à 75% d'argon, la diminution de densité peut également provenir de la plus faible dissociation du plasma.

Après CHF_2^+ , les ions CF_x^+ sont présents avec par ordre décroissant d'importance, CF_3^+ , CF^+ , et CF_2^+ . CF_3^+ augmente pour 25% d'hydrogène ou d'argon puis diminue fortement et sensiblement respectivement par augmentation du pourcentage d' H_2 et d'Ar. Les mécanismes de création de CF_3^+ sont l'ionisation de CF_3 ou l'ionisation dissociative de CHF_3 . En plasma de CHF_3/Ar , l'ionisation de CF_3 semble la réaction principale puisque les évolutions de CF_3 et CF_3^+ sont similaires. Il est en est probablement de même en plasma de CHF_3/H_2 , cependant les mesures n'ont pu être réalisées. En CHF_3/H_2 , les densités relatives des ions CF_2^+ et CF^+ suivent la même évolution que la densité relative de CF_3^+ , elles augmentent légèrement à 25% d' H_2 pour diminuer ensuite à plus fort pourcentage d'hydrogène. En CHF_3/Ar , CF_2^+ évolue similairement au plasma de mélange avec H_2 . Enfin, CF^+ décroît continûment avec l'augmentation du pourcentage d'argon. Ces espèces sont créées par ionisation dissociative ou non des molécules parentes CHF_3 , CF_3 , CF_2 , CF , CHF_2 , CHF .

L'ion HF^+ est également détecté en proportion faible pour les plasmas de CHF_3/Ar . En CHF_3/H_2 , la proportion relative de HF^+ est faible à 0% et 25% d' H_2 . Elle augmente ensuite à plus fort pourcentage d' H_2 jusqu'à dépasser les densités relatives des ions CF_x^+ pour 75% d' H_2 . La proportion relative en HF^+ est a priori liée à celle de HF , elle-même liée aux réactions de consommation du fluor par l'hydrogène. Aussi, l'augmentation de la proportion relative en HF^+ confirme que le taux de perte de F augmente par ajout d'hydrogène à CHF_3 . En plasma CHF_3/H_2 (25%-75%), l'ion H_2F^+ devient majoritaire.

La diminution des ions CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ et l'augmentation de HF^+ sont également observés par Kirmse et al. [Kirmse94] lors de l'ajout d'hydrogène à CHF_3 . Ces auteurs observent, de plus, une augmentation des densités ioniques en CH^+ et F^+ .

En définitive, dans nos plasmas de gravure, CHF_3 , CHF_3/H_2 (75%-25%), CHF_3/Ar (50%-50%), la proportion relative des différents ions varie peu. CHF_2^+ est l'ion majoritaire, suivi de CF_3^+ , CF^+ et CF_2^+ . Ainsi, des différences en terme de vitesse de gravure, ou en terme de film fluorocarboné sur les matériaux ne peuvent s'expliquer par des différences de population ionique.

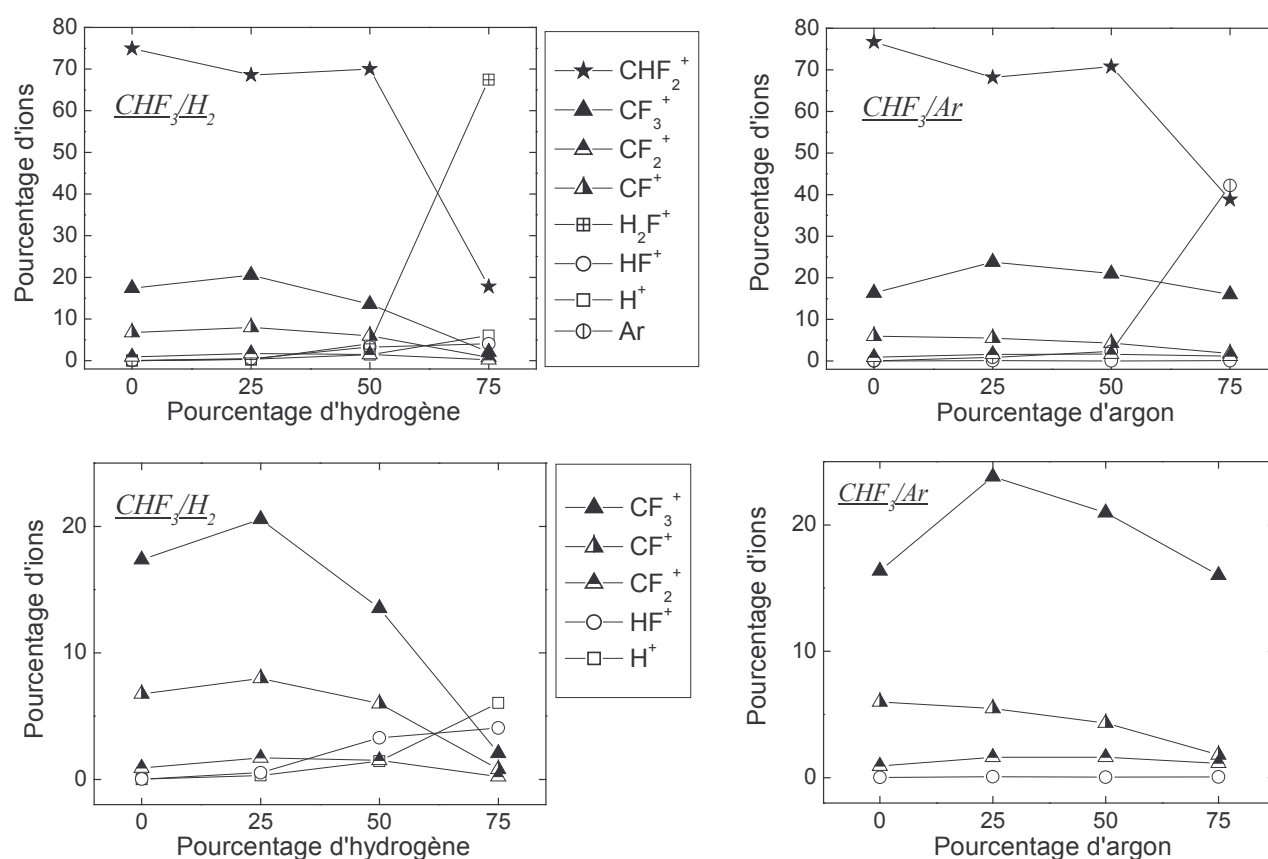


figure 42 : Evolution des pourcentages des principaux ions en fonction de l'addition d'hydrogène ou d'argon à CHF_3 40 sccm 1500 W 5 mTorr

IV. D. Effet de la tension de polarisation sur la concentration relative en fluor

Lors du procédé de gravure, une tension de polarisation est appliquée à un substrat de silicium sur lequel est collé l'échantillon à graver. Voyons donc l'effet de la polarisation sur les densités de fluor atomique. Pour cela, la figure 43 présente l'intensité relative F^*/Ar^* à différents pourcentages d'hydrogène et d'argon, pour des tensions de polarisation de 0, 100, et 200 V en polarisation continue, puis pour une tension de 200 V pulsée avec différents rapports cycliques. Pour ces expériences, un substrat de silicium est utilisé.

En polarisation continue et en plasma de CHF_3 pur, la densité de fluor diminue lorsque la tension de polarisation augmente. Le fluor est donc consommé par gravure du silicium. Plus l'énergie des ions augmente, plus la consommation de fluor est effective. En plasma de CHF_3/Ar , quel que soit le pourcentage d'argon, la même évolution est observée : la densité de fluor diminue lorsque l'énergie des ions augmente. Les ions assistent la gravure du silicium. Par addition d'hydrogène dans le plasma, l'effet est moins visible. La densité en fluor est légèrement réduite, voire constante à 75% d' H_2 , par augmentation de la tension de polarisation.

En polarisation pulsée et en plasma de CHF₃ pur, la densité de fluor augmente lorsque le rapport cyclique diminue. Ainsi, pour un rapport cyclique de 0,25, la densité en fluor est quasiment identique à celle à 0 V. En CHF₃/H₂, diminuer le rapport cyclique ne modifie pas ou très peu la densité en fluor. En CHF₃/Ar, la densité de fluor augmente sensiblement avec la diminution du rapport cyclique.

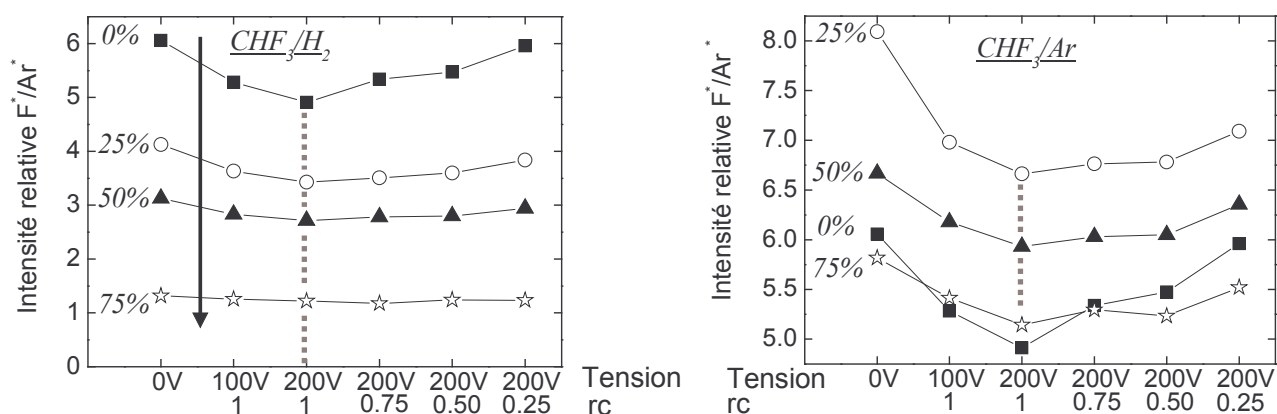


figure 43 : Evolution du rapport F^*/Ar^* en fonction du pourcentage d'hydrogène ou d'argon dans les plasmas CHF₃/H₂ et CHF₃/Ar 1500 W 5 mTorr. Effet de la tension de polarisation continue et pulsée à différents rapports cycliques (rc).

V. Conclusion sur les analyses du plasma

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté le diagnostic de sonde plane que nous avons mis au point. Ce diagnostic permet de mesurer avec précision le flux d'ions en plasma électronégatif, et polymérisant. La mesure directe du flux d'ions résolu en temps a également été réalisée avec succès. Les mesures par sonde plane ont été validées en plasma d'oxygène. Ce plasma électronégatif non polymérisant présente des zones d'instabilité. Dans une certaine gamme de pression et puissance, les paramètres électriques du plasma (n_e , n_i , T_e , V_f , V_p) varient dans le temps. Après une étude des variations des paramètres plasma pendant l'instabilité, le flux d'ions est mesuré au cours de l'instabilité. De même, le flux d'ions est mesuré en plasma fluorocarboné C₂F₆ et CHF₃ polymérisant pendant les instabilités. Les variations du flux d'ions en instabilités sont importantes, la gravure des matériaux Si, SiO₂, SiOCH poreux en est affectée. Aussi, pour mieux comprendre le procédé de gravure en plasma instable, l'obtention du flux d'ions résolu en temps est indispensable. Le diagnostic de sonde plane permet une telle mesure. Toutefois, en régime instable, le flux d'ions, l'énergie des ions, et la composition du plasma varient. Il n'est donc pas aisé de comprendre le procédé de gravure en régime instable. Des mesures complémentaires sont nécessaires.

Les plasmas de gravure que nous avons utilisés par la suite (CHF₃ pur et en mélange avec Ar ou H₂) ne sont pas instables. Cependant, le flux d'ions a pu être déterminé de façon fiable dans ces plasmas. Il varie peu par addition de 25% et 50% d'argon ou d'hydrogène à CHF₃. De plus, la population relative en espèces neutres et ioniques du plasma a été déterminée dans ces plasmas par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique. Globalement, la proportion relative des différents ions varie peu par addition de 25% et 50% d'argon ou d'hydrogène à CHF₃.

Chapitre 4

Etude du procédé

« Polarisation pulsée »

Ce chapitre est consacré à l'étude du procédé de polarisation pulsée. Ce procédé permet d'augmenter les sélectivités de gravure lorsque le rapport cyclique est diminué. Dans un premier temps, l'influence de différents paramètres opératoires est explorée en plasma de CHF_3 . Après avoir défini les conditions de travail, l'effet de la polarisation pulsée est étudié pour différents matériaux : Si, SiO_2 , SiCH, SiOCH, SiOCH poreux en plasma pur de CHF_3 , ou en mélange avec de l'argon ou de l'hydrogène. Enfin, pour valider ce procédé, des transferts de motifs ont été réalisés.

I. Influence des paramètres opératoires

Dans cette première partie, nous étudions l'influence des paramètres usuels du plasma, que sont le débit de gaz, la pression de travail, et la puissance source, sur la vitesse de gravure des matériaux SiOCH poreux et SiCH. Puis, nous précisons l'effet de la tension de polarisation sur la vitesse de gravure de ces mêmes matériaux. En particulier, nous montrons l'influence de la fréquence du pulse et du rapport cyclique lorsque la tension de polarisation est pulsée.

I. A. Paramètres usuels

A. 1. Le débit de gaz

L'évolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en fonction de la tension de polarisation est présentée en figure 1 pour différents débits de CHF_3 : 20 sccm, 40 sccm, et 100 sccm. Dans cette figure, la tension de polarisation est pulsée à 500 Hz avec un rapport cyclique de 0,50 ($rc=0,50$), des résultats similaires sont obtenus en polarisation continue.

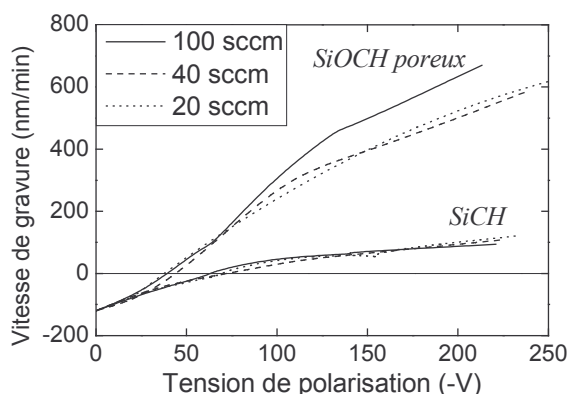


figure 1 : Influence du débit sur la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en fonction de la tension de polarisation (pulsée à 500 Hz avec $rc=0,50$) en plasma de CHF_3 , 1500 W, 5 mTorr

Tout d'abord, la vitesse de gravure de SiCH présente une évolution identique avec le débit. Pour SiOCH poreux, la vitesse de gravure est identique à 20 et 40 sccm. Un débit de 100 sccm augmente la vitesse de gravure du matériau poreux. Dans notre configuration de réacteur à 5 mTorr, ces débits de 20, 40, et 100 sccm correspondent à des temps de résidence respectivement de 375 msec, 187 msec, 75 msec. Dans le cas de l'oxyde de silicium, F.Gaboriau [Gaboriau01] montre que la vitesse de gravure, en régime de pulvérisation réactive, augmente par diminution du temps de résidence en plasma de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$. Il montre que le taux de dissociation de C_2F_6 et CH_4 diminue avec le temps de résidence, et associe la gravure plus rapide de SiO_2 à l'augmentation du flux de

radicaux et à la présence d'ions plus fluorés. Ici, la gravure de SiOCH poreux en plasma de CHF₃ semble suivre la même tendance que celle de SiO₂, à ceci près que la vitesse de gravure de SiOCH poreux est identique à 20 et 40 sccm, et qu'elle est plus élevée à 100 sccm. La sélectivité de gravure SiOCH poreux /SiCH reste cependant faible autour de 6 - 7 quel que soit le débit. Cette sélectivité est stable à tension élevée puis tend à augmenter en diminuant la tension de polarisation, c'est à dire en se rapprochant du seuil de gravure des deux matériaux. Cependant, cette hausse de sélectivité s'opère sur une trop courte gamme de tension pour assurer une bonne reproductibilité. Aussi, le débit a peu d'influence sur l'augmentation de la sélectivité de gravure. Toutefois, il serait intéressant d'étudier l'influence de débits plus élevés sur l'augmentation de la vitesse de gravure de SiOCH poreux, et éventuellement sur l'amélioration de la sélectivité.

A. 2. La pression de travail

Diminuer la pression de 10 à 5 mTorr accroît la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH. La figure 2 présente l'évolution de la vitesse de gravure de ces deux matériaux en fonction de la tension de polarisation en plasma de CHF₃. Le seuil dépôt-gravure est identique pour les deux matériaux et pour les deux pressions étudiées. A 200 V, la vitesse de gravure du low-κ est d'environ 600 nm/min à 5 mTorr et de 325 nm/min à 10 mTorr. Pour SiCH, la vitesse de gravure vaut 125 nm/min à 5 mTorr et 85 nm/min à 10 mTorr. La sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH est ainsi légèrement améliorée en diminuant la pression, progressant de 3,8 pour 10 mTorr à 4,8 pour 5 mTorr.

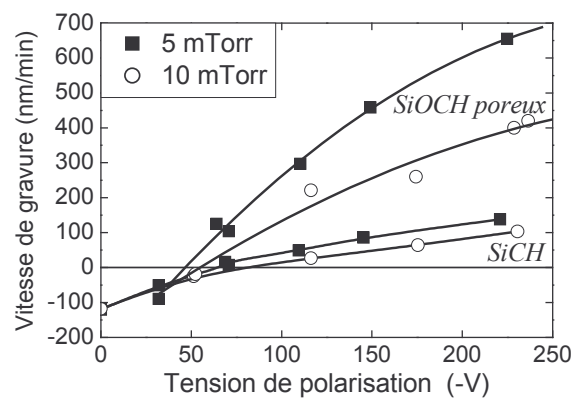


figure 2 : Influence de la pression sur la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma de CHF₃ 40 sccm, 1500 W, polarisation pulsée à 50 Hz avec $rc=0,50$

Plusieurs causes peuvent être avancées pour expliquer l'augmentation de la vitesse de gravure lorsque la pression est abaissée de 10 à 5 mTorr. D'une part, la population en espèces neutres et ioniques du plasma varie avec le temps de résidence, elle diffère selon le taux de dissociation du plasma. D'autre part, le bombardement ionique est plus efficace à basse pression. Enfin, un dernier facteur contribuant à l'augmentation de la vitesse de gravure par diminution de la pression est l'augmentation du flux d'ions sur le substrat. En effet, le flux d'ions est de 1,3 mA/cm² à 10 mTorr et de 2,3 mA/cm² à 5 mTorr. Aussi, pour estimer la participation des ions dans la gravure de ces matériaux, nous avons tracé le rendement de gravure V_g/Γ_i en fonction de la tension de polarisation sur la figure 3. Pour un même matériau, les courbes se superposent. Ainsi, l'augmentation de la

vitesse de gravure avec la diminution de la pression provient essentiellement de l'augmentation du flux d'ions.

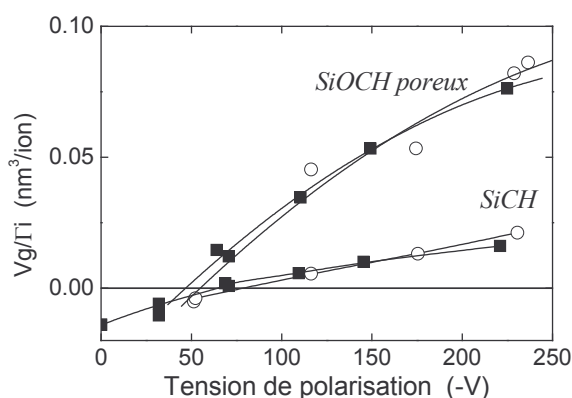


figure 3 : Evolution du rendement de gravure de SiOCH poreux et SiCH en fonction de la tension de polarisation pour deux pressions différentes (5 et 10 mTorr) dans les mêmes conditions plasma que celles de la figure 2.

A. 3. La puissance source

La figure 4 présente la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en fonction de la tension de polarisation en plasma de CHF_3 à 1500 W et 800 W. A 1500 W, la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH est plus élevée qu'à 800 W. Cette augmentation de la vitesse de gravure en augmentant la puissance source est due d'une part à une plus forte dissociation du plasma, entraînant ainsi un accroissement de la densité des atomes de fluor et autres espèces gravantes [Rolland00], et d'autre part à un flux d'ions plus élevé.

Par ailleurs, la vitesse de dépôt d'une couche fluorocarbonée à polarisation nulle croît lorsque la puissance source augmente. Bell et al. [Bell94] observent également cette augmentation de vitesse de dépôt à polarisation nulle lorsque la puissance source augmente. De plus, en augmentant la puissance, le seuil dépôt-gravure se décale vers les plus faibles tensions de polarisation. L'accroissement de la densité de fluor couplé à l'augmentation du flux d'ions conduit à une gravure du film fluorocarboné plus efficace lorsque la puissance augmente. La pente dans la zone de dépôt est plus importante à 1500 W, le seuil apparaît alors à plus faibles tensions.

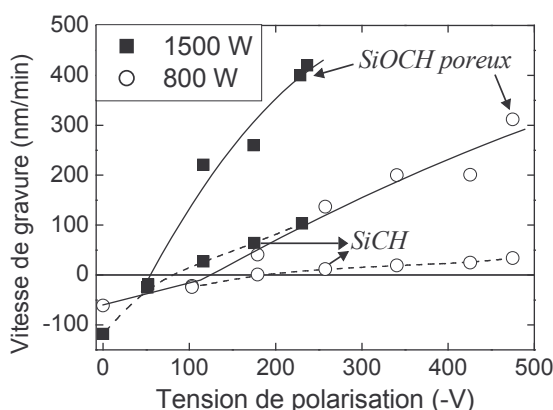


figure 4 : Influence de la puissance sur la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma de CHF_3 40 sccm, 10 mTorr, polarisation pulsée à 50 Hz avec $rc=0,50$

Pour tenir compte de l'augmentation du flux d'ions avec l'augmentation de la puissance source, le rendement de gravure (V_g/Γ_i) est présenté en figure 5. A 800 W, le flux d'ions est de 0,6 mA/cm², il est de 1,3 mA/cm² à 1500 W. Sur cette figure, au seuil près, les rendements de gravure à 1500 W et 800 W apparaissent parallèles. Le décalage du seuil entre ces deux puissances s'explique principalement par la différence de concentration entre les espèces polymérisantes et les espèces gravantes (fluor notamment) du plasma. Un décalage en tension de polarisation afin de superposer les seuils dépôt-gravure et s'affranchir de l'effet du plasma (cf. figure 6) montre que la dépendance de la vitesse de gravure de SiOCH poreux avec l'énergie des ions (au dessus du seuil) est identique pour les deux conditions de puissance. Pour SiCH, le rendement de gravure normalisé à la même tension seuil est plus faible à 800 W qu'à 1500 W. Aussi, non seulement le flux d'ions contrôle la gravure de SiCH, mais il est probable que la présence d'un film fluorocarboné présent à la surface de ce matériau joue également un rôle important. Rolland [Rolland00] rapporte que l'épaisseur fluorocarbonée est plus importante sur le silicium à 1000 W qu'à 1500 W, en plasma de CHF₃/CH₄. Ainsi, un film fluorocarboné plus épais à 800 W accompagné d'une plus faible densité de fluor dans le plasma ralentit la gravure de SiCH. En résumé, la chimie du plasma influe sur le seuil dépôt-gravure des deux matériaux, tandis que le flux d'ions fixe la variation de la vitesse de gravure avec l'énergie des ions.

A 1500 W et 200 V (environ 160 V au-dessus du seuil), la sélectivité de gravure SiOCH poreux / SiCH est faible, de l'ordre de 4. A 800 W et 270 V (environ 160 V au-dessus du seuil), la sélectivité est de 11,3. Cependant, la vitesse de gravure de SiOCH poreux est fortement réduite à 800 W, elle vaut respectivement 330 nm/min et 160 nm/min à 1500 W et 800 W. Aussi, nous avons privilégié la vitesse de gravure en conservant pour la suite une puissance source de 1500 W. Par ailleurs, nous avons choisi de travailler à 5 mTorr afin de conserver une meilleure sélectivité. Le débit est fixé à 40 sccm.

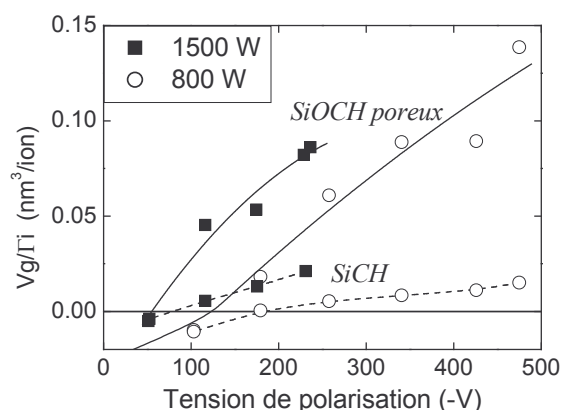


figure 5 : Evolution du rendement de gravure de SiOCH poreux et SiCH en fonction de la tension de polarisation pour deux puissances source (800 W et 1500 W) dans les mêmes conditions plasma que celles de la figure 4

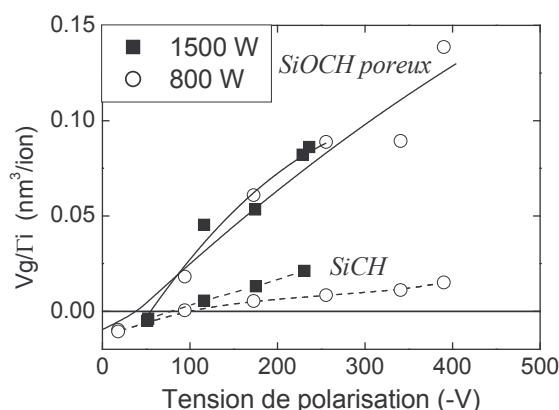


figure 6 : Rendement de gravure de SiOCH poreux et SiCH à 800 W et 1500 W normalisé à la même tension seuil

I. B. Tension de polarisation PULSÉE

Afin d'améliorer la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH, l'énergie des ions, via la tension de polarisation, est pulsée. La puissance RF appliquée à l'échantillon est pulsée à une fréquence de l'ordre du kHz. Ainsi, une tension de polarisation est générée pendant une fraction de la période du pulse. Elle est pulsée entre une tension de polarisation égale à V_{pol} , et zéro volt. L'énergie moyenne des ions varie alors entre $e(V_p - V_f)$ et $e(V_p - V_{pol})$, avec V_p le potentiel plasma, V_f le potentiel flottant, et V_{pol} la tension de polarisation. Schématiquement, à 0 V (temps OFF), un dépôt fluorocarboné se forme, tandis qu'à la tension V_{pol} (temps ON), le dépôt fluorocarboné est éliminé et le matériau se grave. Aussi, voyons l'effet de la fréquence de pulse et du rapport cyclique sur les vitesses de gravure de SiOCH poreux et SiCH.

B. 1. La fréquence de pulse

La tension de polarisation est pulsée à différentes fréquences avec un rapport cyclique ($rc=T_{ON}/T$) de 0,50. La figure 7 présente la vitesse de gravure de SiOCH poreux en fonction de la tension de polarisation pulsée à 1 Hz, 50 Hz, 500 Hz, 1 kHz, et 10 kHz. La fréquence influe peu sur la vitesse de gravure de SiOCH poreux. En effet, quelle que soit la fréquence, les courbes sont quasi-superposées. Pour le matériau SiCH, la vitesse de gravure, non représentée ici, est également identique quelle que soit la fréquence. Toutefois, à la fréquence de 1 Hz, la vitesse de gravure de SiCH est plus faible. Pour SiOCH poreux, le seuil dépôt-gravure est sensiblement plus élevé à 1 Hz, comparé aux autres fréquences. A cette faible fréquence de 1 Hz, le dépôt fluorocarboné formé pendant la phase OFF du pulse est probablement plus épais, gênant l'étape de gravure pendant la phase ON du pulse. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5. D'autres auteurs [Schaepekens00] observent l'absence d'influence de la fréquence sur la vitesse de gravure de SiO₂ et Si. Pour la suite, sauf mention contraire, nous travaillerons à la fréquence de 1 kHz.

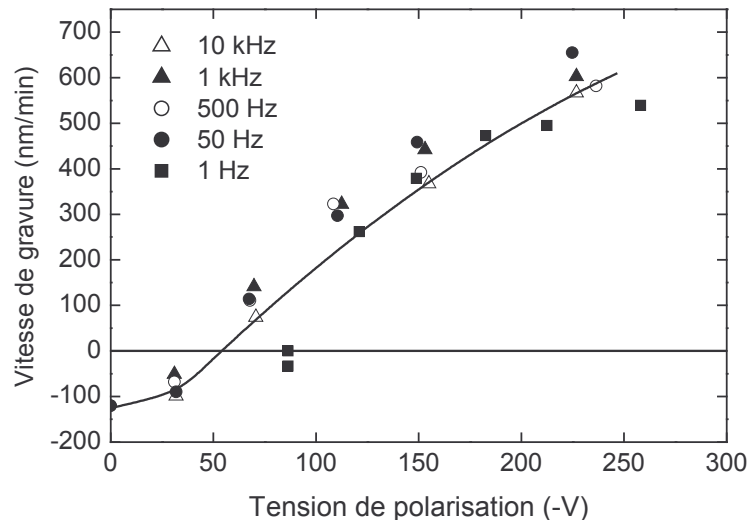


figure 7 : Influence de la fréquence de pulse de la tension de polarisation sur la vitesse de gravure de SiOCH poreux en plasma de CHF₃, 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, rc=0,50

B. 2. Le rapport cyclique (rc)

Le rapport cyclique est défini comme le rapport entre le temps pendant lequel une tension est appliquée sur la période totale du pulse : $rc = \text{temps ON} / \text{période du pulse}$.

La figure 8 présente la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en fonction de la tension de polarisation pour une fréquence de 500 Hz et un rapport cyclique variable de 1 (polarisation continue) à 0,25. Réduire le rapport cyclique entraîne une diminution de la vitesse de gravure. En effet, pour un temps de gravure donné, les ions énergétiques bombardent la surface pendant une durée plus courte par rapport au mode continu. La gravure des matériaux SiOCH poreux et SiCH est donc moins rapide à tension de polarisation donnée. De plus, par diminution du rapport cyclique, le seuil dépôt-gravure de SiOCH poreux et celui de SiCH sont progressivement décalés vers les plus hautes énergies. En effet, en diminuant le rapport cyclique, la durée pendant laquelle aucune tension n'est appliquée augmente. Aussi, nous pouvons supposer que, pour une tension donnée, le dépôt fluorocarboné produit pendant cette phase est plus épais en diminuant le rapport cyclique. Des ions de plus forte énergie sont alors nécessaires pour i) graver ce film fluorocarboné, et ii) attaquer le matériau de façon efficace. Enfin, les seuils dépôt-gravure des deux matériaux sont confondus en mode continu, autour de 40 V. En diminuant le rapport cyclique, ces seuils sont maintenant séparés. Pour un rapport cyclique de 0,50, le seuil de SiOCH poreux est de 45 V, il est de 70 V pour SiCH. Pour un rapport cyclique de 0,25, les seuils sont de 80 V et 120 V pour SiOCH poreux et SiCH respectivement. Cette différence de seuil permet d'obtenir de fortes sélectivités dans la région en tension où SiOCH poreux se grave, et où un dépôt se forme sur SiCH. **Le rapport cyclique est un paramètre clef pour augmenter fortement la sélectivité.**

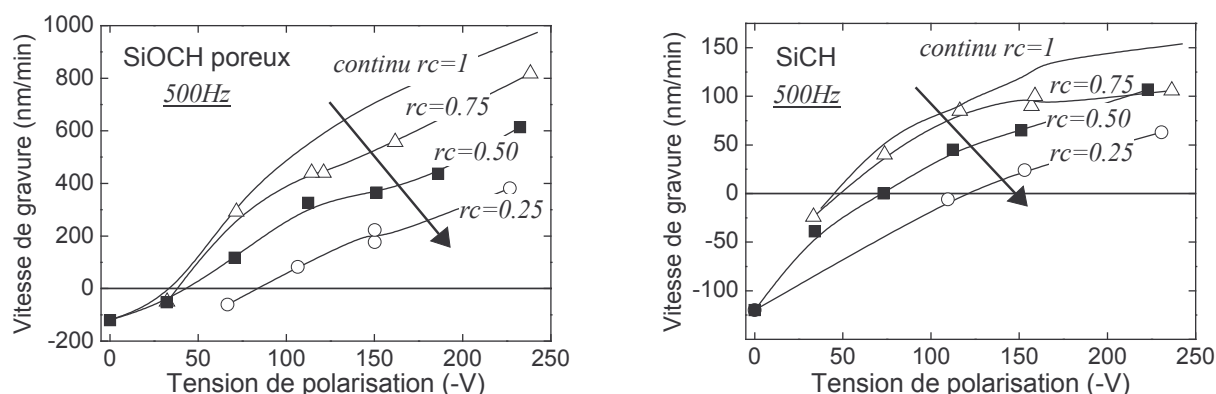


figure 8 : Influence du rapport cyclique à une fréquence de 500 Hz sur la gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma de CHF_3 , 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr. La vitesse de gravure diminue lorsque le rapport cyclique diminue. Le seuil dépôt-gravure se décale vers les plus hautes énergies.

La figure 9 présente la vitesse de gravure de SiOCH poreux en plasma de CHF_3 à une fréquence de pulse de 1 kHz. L'effet du rapport cyclique est confirmé à cette fréquence :

- 1/ diminution de la vitesse de gravure
- 2/ décalage des seuils vers les plus hautes énergies
- 3/ augmentation de la sélectivité de gravure SiOCH poreux/SiCH

Ce dernier point est présenté sur la figure 10. En polarisation continue, la sélectivité atteint 6 et est constante avec la tension de polarisation. Pour des rapports cycliques de 0,50 à 0,25, la sélectivité est d'abord faible à haute tension, puis augmente fortement à l'approche du seuil dépôt-gravure de SiCH. La sélectivité est infinie entre les seuils dépôt-gravure des deux matériaux. Pour un rapport

cyclique donné, une sélectivité entre 10 et l'infini est obtenue sur des fenêtres de tension supérieure à 40 V, allant jusqu'à 130 V pour un rapport cyclique de 0,25. Pour un rapport cyclique supérieur à 0,25, la zone de forte sélectivité n'est certes pas très étendue, cependant elle est suffisamment large pour réussir à se placer à l'intérieur et obtenir de très bonnes sélectivités. Lorsque le rapport cyclique est de 0,25, de fortes sélectivités sont obtenues sur une large gamme de tension. A 250 V, la vitesse de gravure de SiOCH poreux est de 330 nm/min et la sélectivité par rapport à SiCH de 10.

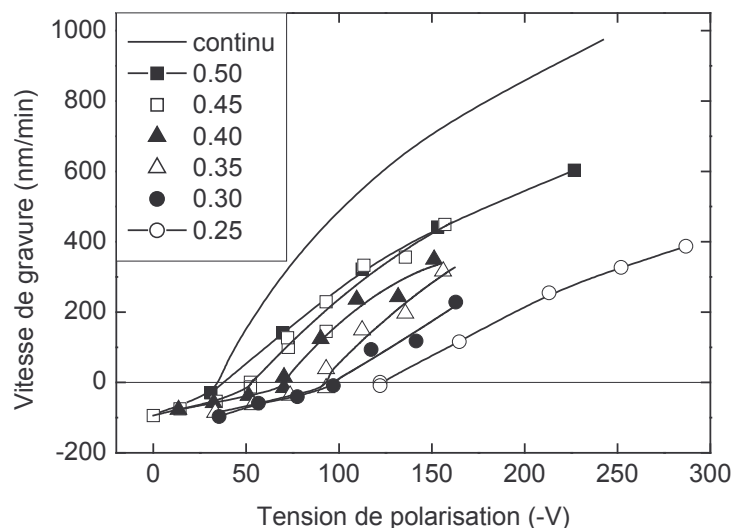


figure 9 : Influence du rapport cyclique à une fréquence de 1 kHz sur la gravure de SiOCH poreux en plasma de CHF₃, 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

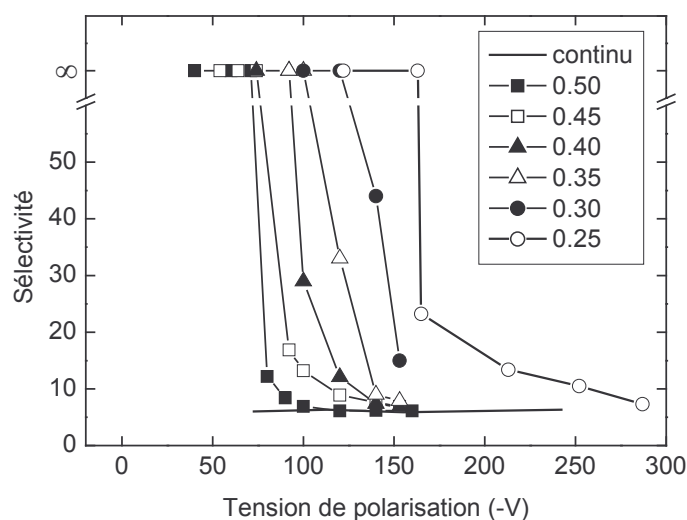


figure 10 : Influence du rapport cyclique à une fréquence de 1 kHz sur la sélectivité de gravure de SiOCH poreux par rapport à SiCH en plasma de CHF₃, 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

A partir des graphes 9 et 10, nous voyons que la vitesse de gravure de SiOCH poreux et sa sélectivité vis à vis de SiCH varient toutes deux lorsque le rapport cyclique varie. Le choix d'un procédé de gravure étant, en partie, guidé par le meilleur compromis possible entre vitesse de gravure et sélectivité, nous avons représenté, sur la figure 11, la sélectivité de gravure de SiOCH poreux par rapport à SiCH, en fonction du rapport cyclique, obtenue pour une vitesse de gravure du

matériau poreux de 100, 150, et 200 nm/min. Une sélectivité infinie est obtenue pour un rapport cyclique inférieur à 0,50 avec une vitesse de gravure de SiOCH poreux de 100 nm/min, en se plaçant près du seuil de SiOCH poreux. De même, une vitesse de gravure élevée de SiOCH poreux, 200 nm/min, est obtenue simultanément avec une sélectivité supérieure à 15, en se plaçant près du seuil de SiCH. Cependant, d'un point de vue industriel, il n'est pas envisageable d'utiliser un procédé de gravure dont le point de fonctionnement est très proche du seuil d'un des deux matériaux. En effet, la probabilité de dérive du procédé est trop grande dans ce cas. Par contre, en se plaçant au centre de la zone de fortes sélectivités, SiOCH poreux se grave à 150 nm/min, avec une sélectivité par rapport à SiCH supérieure à 20, voire infinie selon le rapport cyclique.

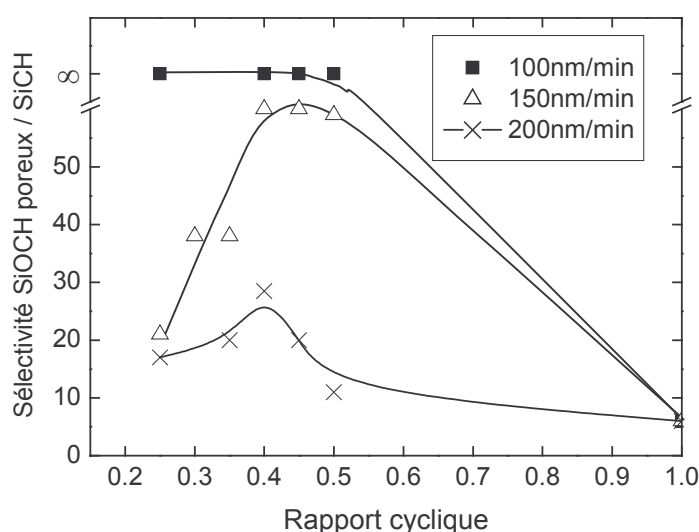


figure 11 : Sélectivité de gravure SiOCH poreux/SiCH en fonction du rapport cyclique pour une fréquence de 1 kHz en plasma de CHF₃ 40 sccm 1500 W 5 mTorr

II. Etude de différents matériaux en plasmas de mélange avec polarisation continue ou pulsée

Dans cette partie, nous présenterons la gravure de plusieurs matériaux intervenant dans les procédés dédiés aux interconnexions (SiOCH poreux, SiOCH dense, SiCH , Si , SiO_2), en fonction du mélange gazeux (CHF_3 , CHF_3/Ar , CHF_3/H_2) avec une polarisation pulsée. Par souci de comparaison, nous présenterons également les résultats obtenus en polarisation continue.

II. A. Les matériaux Si et SiO_2

Pour étudier l'influence de la polarisation pulsée sur la gravure des matériaux, commençons par l'étude de matériaux connus, que sont l'oxyde de silicium et le silicium. En effet, de nombreux travaux ont porté sur la gravure de ces matériaux et sur l'amélioration de la sélectivité de gravure entre SiO_2 et Si [Kirmse96][Rueger97][Rueger99][Schaepkens01][Rolland00][Gaboriau01].

A. 1. Plasma CHF_3 , continu/pulsé

La figure 12 ci-dessous présente l'évolution de la vitesse de gravure de SiO_2 et Si en plasma de CHF_3 pour une tension de polarisation pulsée avec des rapports cycliques de 1 (mode continu), 0,50, et 0,25.

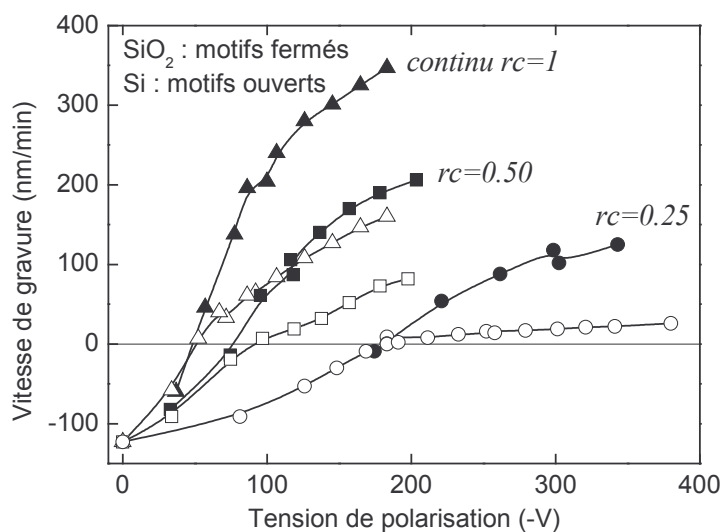


figure 12 : Evolution de la vitesse de gravure de SiO_2 et Si en fonction de la tension de polarisation à différents rapports cycliques en plasma de CHF_3 1500 W 5 mTorr et 1 kHz

En polarisation pulsée, tout comme en polarisation continue (cf. chapitre 1 II.A), la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium présente trois régimes en fonction de la tension de polarisation : le régime de dépôt, le régime de suppression du dépôt dans lequel la vitesse de gravure augmente fortement, et le régime de pulvérisation réactive à forte tension de polarisation [Oehrlein94II]. Toutefois, pour le rapport cyclique de 0,25, la distinction entre les régimes de suppression du dépôt et de pulvérisation réactive est moins visible. Il faudra donc tenir compte de cette observation lors de l'interprétation des mécanismes de gravure de SiO_2 . Comme nous l'avons vu précédemment pour les matériaux SiOCH poreux et SiCH , la diminution du rapport cyclique décale également le

seuil dépôt-gravure de SiO_2 vers les plus hautes énergies. En continu, le seuil se situe à 50 V, il se déplace à 75 V et 180 V pour un rapport cyclique respectivement de 0,50 et 0,25.

Pour le silicium, au-delà du seuil dépôt-gravure, la vitesse de gravure présente une évolution quasi linéaire avec l'énergie des ions. Cette pente est d'autant plus faible que le rapport cyclique diminue. Le seuil dépôt-gravure du silicium est également décalé vers les plus hautes énergies lorsque le rapport cyclique diminue. Cependant, les seuils de SiO_2 et Si sont toujours confondus quel que soit le rapport cyclique. Ainsi, la sélectivité de gravure SiO_2 / Si n'est que très peu améliorée en pulsant la tension de polarisation. Elle avoisine 5, voire 6, en polarisation pulsée, et vaut 2,2 en polarisation continue dans les mêmes conditions plasma. Shaepkens et al. [Shaepkens00] n'observent pas non plus d'amélioration de sélectivité entre SiO_2 et Si en pulsant la tension de polarisation à 1 kHz ou 1 Hz avec un rapport cyclique de 0,29, ou 0,49.

A. 2. Addition d'argon ou d'hydrogène, continu/pulsé

A.2.a. Polarisation continue

L'évolution de la vitesse de gravure de SiO_2 et Si en polarisation continue est présentée sur la figure 13 dans différents plasmas : CHF_3 pur ou additionné d'argon ou d'hydrogène.

En plasma de mélange, la vitesse de gravure de SiO_2 présente la même évolution avec la tension de polarisation qu'en plasma de CHF_3 pur, à ceci près que la vitesse de gravure atteinte dans le régime de pulvérisation réactive est sensiblement plus faible. Ainsi, dans ce régime de fonctionnement, l'addition d'argon ou d'hydrogène à CHF_3 diminue la vitesse de gravure de SiO_2 . Pour une tension de 180 V, la vitesse de gravure de SiO_2 est de 345 nm/min en plasma de CHF_3 pur, 260 nm/min et 250 nm/min avec 25% et 50% d'argon, et 240 nm/min et 220 nm/min avec 25% et 50% d'hydrogène. Par ailleurs, le seuil dépôt-gravure est quasiment inchangé par addition d'argon ou d'hydrogène.

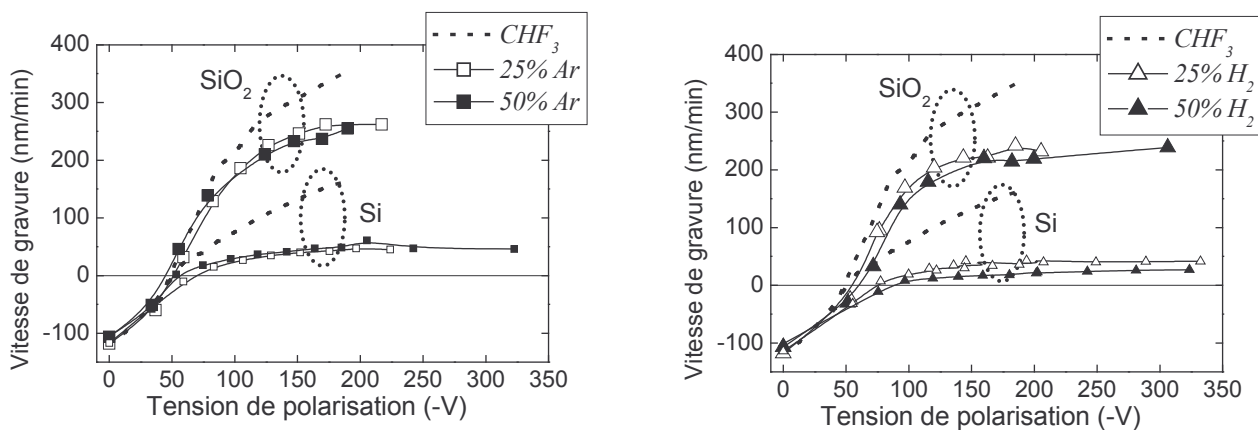


figure 13 : Evolution de la vitesse de gravure de SiO_2 et Si en plasma de CHF_3 pur ou en mélange avec de l'argon ou de l'hydrogène à 1500 W, 5 mTorr, 40sccm en fonction d'une tension de polarisation continue

La vitesse de dépôt du film fluorocarboné mesurée à tension de polarisation nulle ne présente elle-même que très peu de variation avec l'addition d'un gaz à CHF_3 (~120 nm/min). L'addition de 50% d'hydrogène à CHF_3 mène toutefois à une vitesse de dépôt légèrement plus faible (100 nm/min). Par addition d'hydrogène à CHF_3 , Joubert et al. [Joubert94I] observent également

une diminution de la vitesse de dépôt, contrairement aux plasmas de C_2F_4 ou C_2F_6 , pour lesquels ajouter plus de 30% d' H_2 mène à une augmentation de la vitesse de dépôt.

En plasma de CHF_3 pur, la vitesse de gravure du silicium augmente rapidement avec la polarisation. En plasma de mélange avec argon ou hydrogène, la vitesse n'augmente que faiblement avec la polarisation. Ainsi, la vitesse de gravure du silicium diminue fortement par addition d'argon ou d'hydrogène. En effet, à 180 V, cette vitesse vaut 160 nm/min, 45 nm/min, 50 nm/min, 40 nm/min, et 20 nm/min respectivement en plasma de CHF_3 pur, avec 25% et 50% d'argon, et avec 25% et 50% d'hydrogène. Ces résultats montrent que, dans nos conditions de plasma dense, la chimie de gravure influence fortement la gravure du silicium. De plus, un léger décalage de la tension seuil est observé. De 50 V en plasma de CHF_3 pur, le seuil se décale à 70 V lors de l'addition de 25% d'argon, et à 90 V par addition de 50% d'hydrogène.

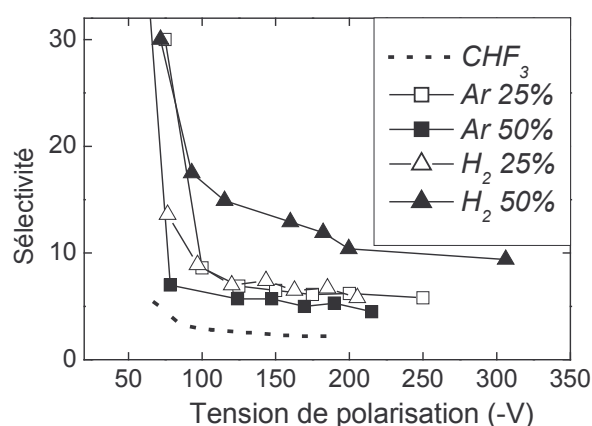


figure 14 : Sélectivité de gravure SiO_2/Si en plasma pur CHF_3 ou en mélange avec de l'argon ou de l'hydrogène à 1500 W, 5 mTorr, avec une tension de polarisation continue

La forte diminution de la vitesse de gravure du silicium en plasma de mélange, associée au décalage de seuil de ce dernier, favorise la sélectivité de gravure SiO_2/Si . Cette augmentation de sélectivité par ajout d'argon ou d'hydrogène à CHF_3 , due à une diminution plus rapide de la vitesse de gravure du silicium comparées à SiO_2 , a également été observé en C_2F_6/H_2 , C_2F_6/CH_4 [Gaboriau01] et en CHF_3/CH_4 [Roland00]. La figure 14 présente cette sélectivité dans différents plasmas en fonction de la tension de polarisation. En CHF_3 pur, la sélectivité reste faible, autour de 2,2. Elle tend à augmenter vers les faibles tensions de polarisation. L'addition de 25%, 50% d'argon, ou 25% d'hydrogène élève la sélectivité entre 5 et 7. Par addition de 50% d'hydrogène, la sélectivité de gravure SiO_2/Si atteint 9,4 à 300 V, et augmente continûment en décroissant la tension. A 115 V, elle atteint 15, puis devient infinie lorsque la tension est inférieure à la tension seuil du silicium.

Les sélectivités reportées dans la littérature concernant le plasma de CHF_3/H_2 diffèrent d'un auteur à l'autre. Pour Kirmse et al [Kirmse96], la sélectivité avoisine 30 lors de l'addition de 37% d'hydrogène dans un système ECR. Bell et al. [Bell94] annoncent une sélectivité de 10 en plasma ICP. Enfin, Horiike [Horiike95] trouve une sélectivité de 2. Cependant, ils s'accordent tous à dire que l'ajout d'hydrogène dans le plasma réduit la concentration en fluor atomique, et augmente la proportion de carbone dans le film fluorocarboné. Ainsi, la diminution de la vitesse de gravure de SiO_2 et Si n'est pas uniquement due à un film fluorocarboné plus épais - rappelons que la vitesse de

dépôt à polarisation nulle est supérieure en CHF_3 qu'en CHF_3/H_2 - mais aussi à la composition de ce film.

A.2.b. Polarisation pulsée

Pour les plasmas CHF_3/Ar (50%-50%) et CHF_3/H_2 (75%-25%), la vitesse de gravure de SiO_2 et Si a été mesurée en fonction d'une tension de polarisation pulsée avec un rapport cyclique de 1 (mode continu), 0,50, et 0,25. La figure 15 présente ces résultats.

Pulser la tension de polarisation en plasma de CHF_3/Ar (50%-50%) ne favorise que très peu la sélectivité de gravure SiO_2/Si (cf. figure 16). Avec un rapport cyclique de 0,50 la sélectivité est similaire à celle du mode continu. Un rapport cyclique de 0,25 permet d'obtenir une sélectivité de 10, le double de la valeur en continu, pour des tensions élevées. Le point de sélectivité infinie est peu intéressant, la vitesse de gravure de SiO_2 étant inférieure à 50 nm/min.

En plasma de CHF_3/H_2 (75%-25%), les seuils dépôt-gravure de SiO_2 et Si sont confondus en mode continu (~ 50 V). Pour un rapport cyclique de 0,50, ils restent quasiment confondus à 100 V. Aucune amélioration en terme de sélectivité n'est obtenue à ce rapport cyclique. Par contre, pulser la tension à $rc=0,25$ décale d'une part fortement le seuil des deux matériaux, et d'autre part permet de les différencier. En effet, le seuil de l'oxyde est à 190 V, celui du silicium à 270 V. De plus, la vitesse de gravure du silicium est très faible, 6 nm/min à 310 V. La sélectivité obtenue dans ces conditions est donc meilleure (cf. figure 17). A 310 V, la sélectivité est de 17, elle augmente en diminuant la tension de polarisation.

En conclusion, par rapport au mode continu, on améliore très peu la sélectivité de gravure entre SiO_2 et Si en pulsant l'énergie des ions, que ce soit en CHF_3 pur, ou en mélange avec de l'argon ou de l'hydrogène. Les seuils se décalent mais restent confondus, exception faite du mélange à 25% d'hydrogène pour un rapport cyclique de 0,25, pour lequel une sélectivité correcte (10) est associée à une vitesse de gravure de SiO_2 de 100 nm/min à 310 V. A plus basse tension, la sélectivité est meilleure, mais la vitesse de gravure décroît en dessous de 100 nm/min et devient trop faible.

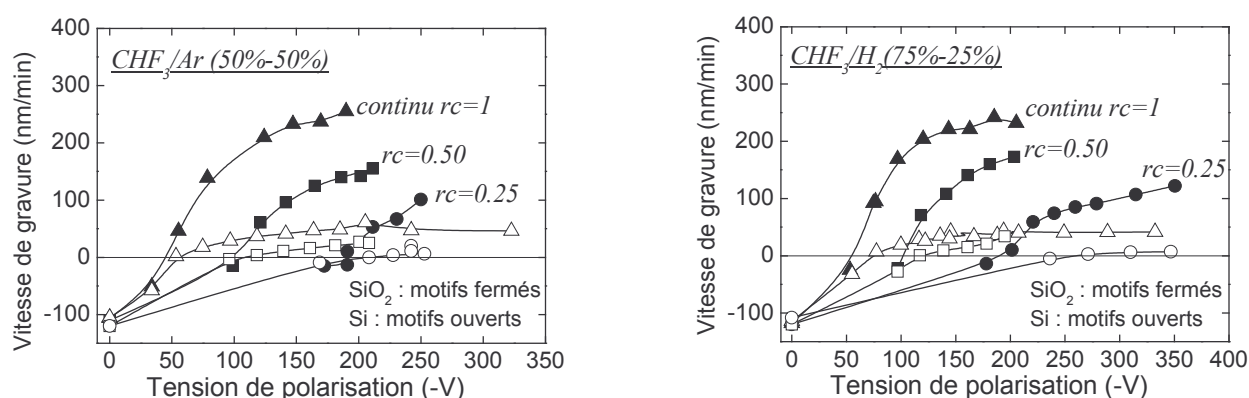


figure 15 : Evolution de la vitesse de gravure de SiO_2 et Si en plasma de CHF_3/H_2 (75%-25%) et CHF_3/Ar (50%-50%) à 1500 W, 5 mTorr, et 40 sccm en fonction de la tension de polarisation pulsée à 1 kHz et différents rapports cycliques

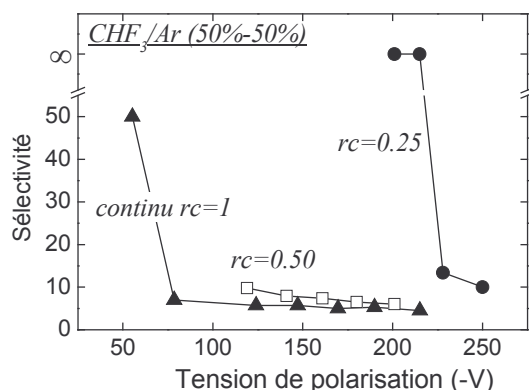


figure 16 : Sélectivité de gravure SiO_2/Si en plasma de CHF_3/Ar -50% 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, en fonction de la tension de polarisation pulsée à 1 kHz et différents rapports cycliques

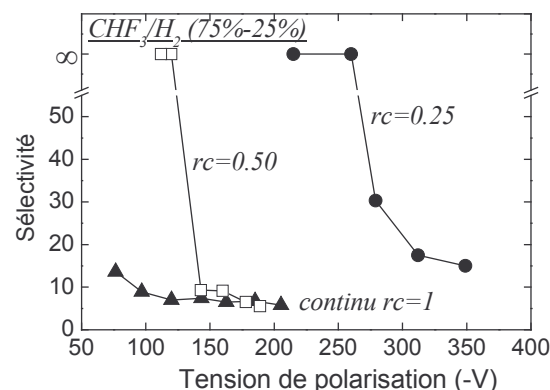


figure 17 : Sélectivité de gravure SiO_2/Si en plasma de CHF_3/H_2 -25% 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr en fonction de la tension de polarisation pulsée à 1 kHz et différents rapports cycliques

II. B. SiOCH poreux et SiCH

En microélectronique, SiCH peut être utilisé comme couche d'arrêt de gravure dans une structure double damascène. Une bonne sélectivité est donc recherchée entre SiOCH poreux et SiCH.

B. 1. Plasma CHF_3 , continu/pulsé

L'influence du rapport cyclique sur la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma de CHF_3 a été discutée dans la partie précédente (cf. partie I.B.2). Rappelons que la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH est constante en polarisation continue, égale à 6 (cf. figure 10). Ce résultat est différent d'un plasma de C_2F_6 (800 W, 10 mTorr), pour lequel Eon [Eon04] montre une sélectivité qui augmente avec la tension de polarisation. En pulsant la tension de polarisation, la sélectivité augmente lorsque l'énergie des ions diminue (cf. I.B. 2.figure 10). Voyons maintenant l'effet de l'addition d'argon ou d'hydrogène en polarisation continue d'abord puis en polarisation pulsée.

B. 2. Addition d'argon ou d'hydrogène, continu/pulsé

B.2.a. Polarisation continue

En polarisation continue, l'addition d'argon, 25% ou 50%, à CHF_3 a peu d'influence sur l'évolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux (cf. figure 18). Le seuil dépôt-gravure n'est pas modifié. La vitesse de gravure est toutefois plus faible par addition d'argon. A 150 V, la vitesse de gravure de SiOCH poreux est de 700 nm/min en CHF_3 , elle est d'environ 500 nm/min en CHF_3/Ar (25% ou 50%). Pour SiCH, l'ajout d'argon ne modifie pas non plus le seuil dépôt-gravure. La vitesse de gravure de ce matériau diminue par ajout d'argon, passant de 125 nm/min en CHF_3 pur et 150 V, à 70 nm/min à 25% d'argon, et 45 nm/min à 50% d'argon. Comme la décroissance de la vitesse de gravure de SiCH est plus marquée que celle de SiOCH poreux, la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH est améliorée par addition d'argon, comme le montre la figure 20. En CHF_3 pur, la sélectivité est de 6. En CHF_3/Ar (75%-25%), elle vaut 8 pour des tensions élevées. A

80 V, elle dépasse 10 et tend vers l'infini à 50 V. La vitesse de gravure de SiOCH poreux est alors de 75 nm/min à cette dernière tension. En CHF₃/Ar (50%-50%), la sélectivité est toujours supérieure à 10. A 100 V, elle atteint 16 pour une vitesse de gravure de SiOCH poreux de 365 nm/min. A 75 V, la sélectivité vaut 35, pour une vitesse de gravure de SiOCH poreux de 230 nm/min. Ainsi, en plasma de CHF₃/Ar (50%-50%), la sélectivité SiOCH poreux/SiCH est supérieure à 15 sur une large gamme de tension (50 V) et est accompagnée d'une vitesse de gravure de SiOCH poreux élevée.

En plasma de CHF₃/H₂, plus l'addition d'hydrogène est importante, plus la vitesse de gravure des deux matériaux, SiOCH poreux et SiCH, diminue (cf. figure 19). Concernant la sélectivité (cf. figure 20), l'addition de 25% d'hydrogène fournit une sélectivité de 10 pour des tensions élevées. La sélectivité augmente alors en diminuant la tension de polarisation. Augmenter le pourcentage d'hydrogène à 50% permet d'obtenir une sélectivité de 20 dès les plus hautes tensions, ici de 200 V à 100 V. La vitesse de gravure de SiOCH poreux est alors de 620 nm/min et 250 nm/min respectivement.

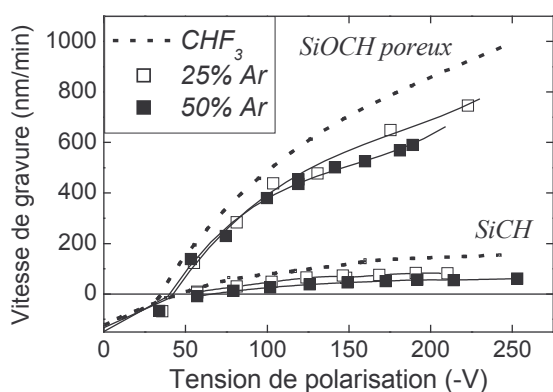


figure 18 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma de CHF₃ pur ou additionné d'argon (40 sccm, 1500 W, 5 mTorr) en fonction d'une tension de polarisation continue

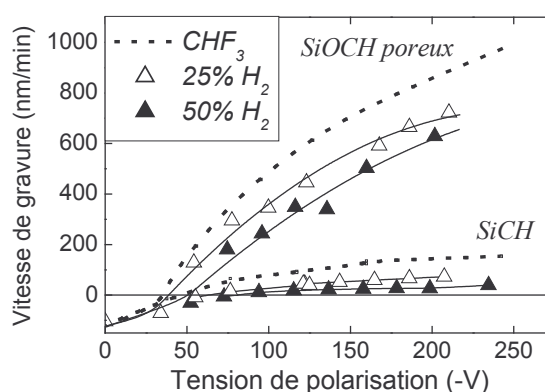


figure 19 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma de CHF₃ pur ou additionné d'hydrogène (40 sccm, 1500 W, 5 mTorr) en fonction d'une tension de polarisation continue

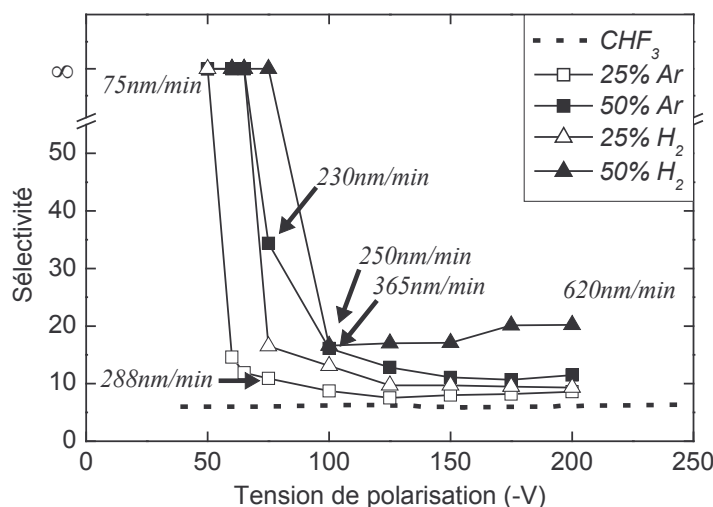


figure 20 : Sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH dans différents plasmas à 1500 W, 5 mTorr en condition de polarisation continue. Pour certaines valeurs, la vitesse de gravure de SiOCH poreux est indiquée.

B.2.b. Polarisation pulsée

En polarisation pulsée, la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH est présentée sur les figure 21 et figure 22 en plasma de CHF₃/Ar (50%-50%) et CHF₃/H₂ (75%-25%) respectivement.

En plasma de CHF₃/Ar (50%-50%), pulser la tension de polarisation à un rapport cyclique de 0,50 n'améliore pas la sélectivité de gravure SiOCH poreux / SiCH. En effet, la figure 23 montre qu'à tension de polarisation élevée, la sélectivité est même meilleure en mode continu. Cependant, lorsque le rapport cyclique est abaissé à 0,25, les seuils dépôt-gravure des deux matériaux sont alors séparés de 50 V. De plus, la vitesse de gravure de SiCH est très faible. Ainsi, la sélectivité est toujours supérieure à 30. A 240 V, la vitesse de gravure de SiOCH poreux est de 250 nm/min, elle vaut 200 nm/min à 200 V. En conséquence, dans ces conditions de plasma CHF₃/Ar (50%-50%) et de pulse 1 kHz rc=0,25, le procédé de gravure de SiOCH poreux par rapport à la gravure de la couche d'arrêt SiCH est nettement amélioré.

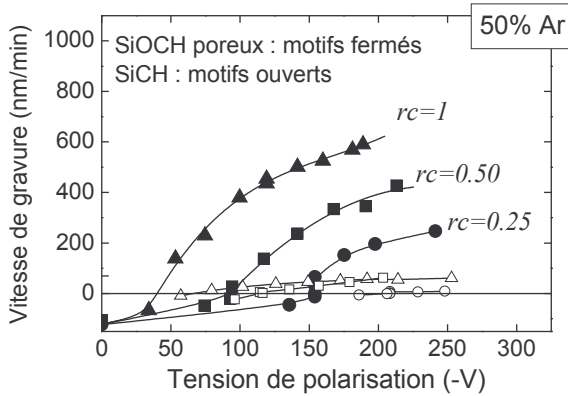


figure 21 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma CHF₃/Ar (50%-50%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, en fonction de la tension de polarisation pulsée à différents rapports cycliques

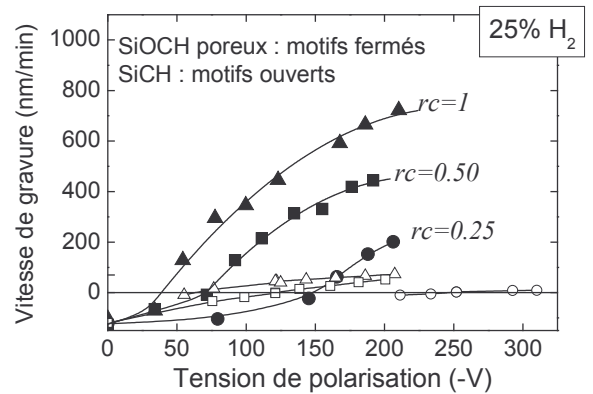


figure 22 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH en plasma CHF₃/H₂ (75%-25%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, en fonction de la tension de polarisation pulsée à différents rapports cycliques

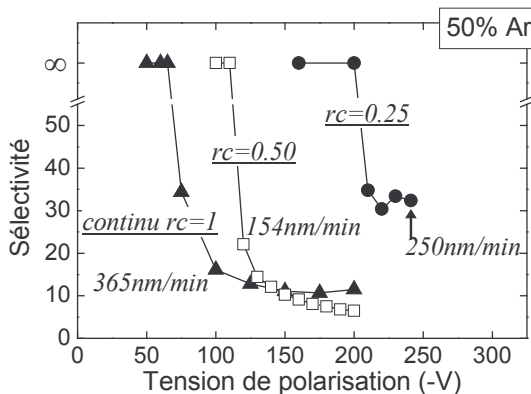


figure 23 : Sélectivité SiOCH poreux/SiCH en plasma de CHF₃/Ar (50%-50%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, en polarisation pulsée à différents rapports cycliques

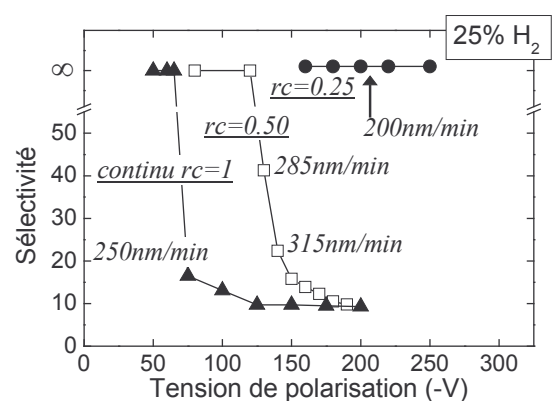


figure 24 : Sélectivité SiOCH poreux/SiCH en plasma de CHF₃/H₂ (75%-25%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, en polarisation pulsée à différents rapports cycliques

En plasma de CHF_3/H_2 (75%-25%), la diminution du rapport cyclique élargit la fenêtre en tension comprise entre les seuils des deux matériaux. En polarisation continue, cette fenêtre vaut 20 V ; elle augmente à 50 V pour un rapport cyclique de 0,50, et 100 V pour un rapport cyclique de 0,25. La figure 24 présente la sélectivité SiOCH poreux / SiCH à différents rapports cycliques. La sélectivité obtenue lorsque la tension est pulsée avec un rapport cyclique de 0,50 est identique aux valeurs obtenues en polarisation continue à forte tension (10). La sélectivité augmente plus vite lorsque la tension diminue pour le rapport cyclique de 0,50, comparé au mode continu. Cependant, ces conditions n'améliorent pas vraiment le procédé. Pour un rapport cyclique de 0,25, les seuils des deux matériaux étant décalés d'environ 100 V, la sélectivité est infinie dans la gamme en tension étudiée. SiOCH poreux se grave à 200 nm/min avec une sélectivité infinie par rapport à SiCH à 200 V. Ainsi, une fois encore, un rapport cyclique de 0,25 permet d'atteindre de très fortes sélectivités accompagnées de vitesses de gravure de SiOCH poreux correctes.

II. C. SiOCH poreux et SiO_2

Dans un schéma où SiO_2 est utilisé comme masque dur pour SiOCH poreux, il est important d'obtenir une bonne sélectivité de gravure entre le matériau poreux et le masque dur. Les résultats en CHF_3 pur sont d'abord présentés, suivis de ceux en plasma de mélange avec argon ou hydrogène.

C. 1. Plasma CHF_3 , continu/pulsé

En polarisation continue et en plasma de CHF_3 , la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiO_2 est faible, aux alentours de 2, voire 3. Il est nécessaire d'améliorer cette sélectivité pour intégrer SiOCH poreux.

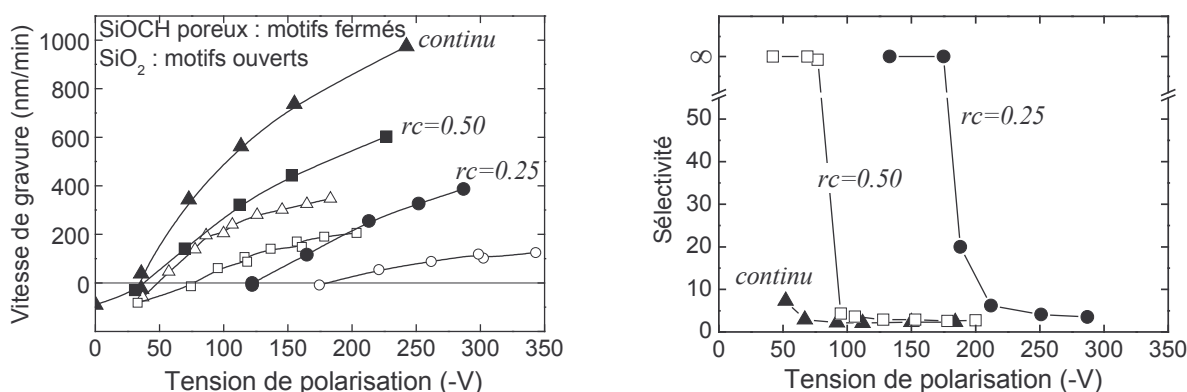


figure 25 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiO_2 ainsi que de la sélectivité de gravure SiOCH poreux/ SiCH en CHF_3 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr en fonction de la tension de polarisation continue ou pulsée

La figure 25 présente d'une part la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiO_2 en plasma de CHF_3 en polarisation continue et pulsée et d'autre part la sélectivité associée. En pulsant la tension de polarisation avec un rapport cyclique de 0,50 ou 0,25, la sélectivité n'est que très peu améliorée aux hautes tensions. Toutefois, les seuils dépôt-gravure des deux matériaux se décalent légèrement entre eux. Diminuer le rapport cyclique permet alors d'augmenter la sélectivité, lorsque la tension

de polarisation diminue. Ainsi, pour un rapport cyclique de 0,25, il est possible d'obtenir une sélectivité de 20, associée à une vitesse de gravure de SiOCH poreux de 185 nm/min. Dans ce cas, en supposant que les vitesses de gravure en plein champ ou sur des motifs soient identiques, pour graver des motifs sur une profondeur de 300 nm une fois le masque dur ouvert, il suffirait d'une épaisseur de SiO₂ de 15 nm déposée sur SiOCH poreux. En mode continu, pour la même vitesse de gravure de SiOCH poreux, une épaisseur de SiO₂ de 40 nm serait nécessaire pour graver 300 nm de SiOCH poreux. En diminuant la tension de polarisation, une sélectivité plus importante est donc obtenue. Toutefois, dans la fenêtre en tension de fortes sélectivités, la vitesse de gravure de SiOCH poreux est inférieure à 200nm/min. Ainsi, si une vitesse de gravure de SiOCH poreux plus élevée est recherchée, le mode continu est probablement le meilleur choix. Le procédé pulsé est quant à lui intéressant en terme de sélectivité.

C. 2. Addition d'argon ou d'hydrogène, continu/pulsé

L'addition d'argon ou d'hydrogène à CHF₃ ne modifie pas la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiO₂ lorsque la tension de polarisation est continue. En effet, cette sélectivité est égale à 2, voire 3. Voyons l'effet d'une polarisation pulsée. Les figure 26 et figure 27 présentent respectivement la vitesse de gravure et la sélectivité obtenues en plasma CHF₃/Ar (50%-50%) et CHF₃/H₂ (75%-25%) lorsque la tension de polarisation est pulsée.

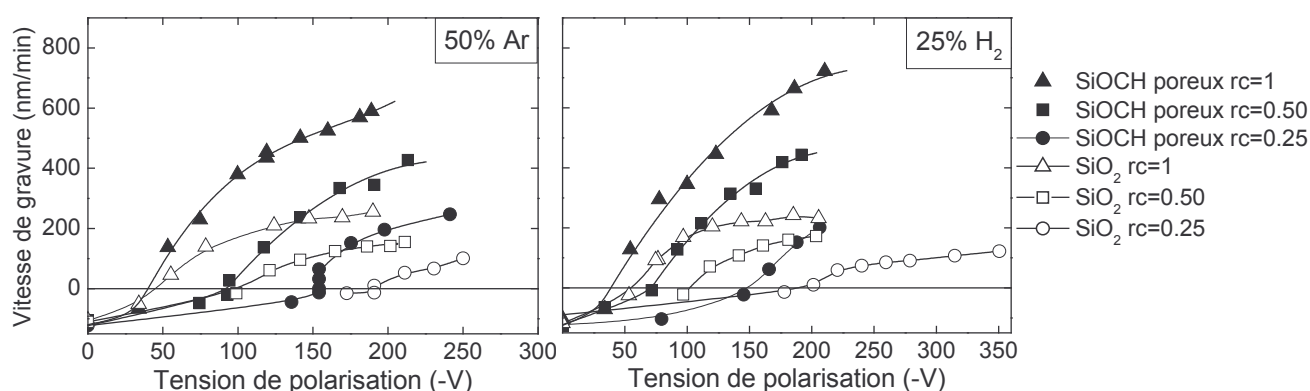


figure 26 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiO₂ en plasma de CHF₃/H₂ (75%-25%) et CHF₃/Ar (50%-50%) 40 sccm, 1500 W 5 mTorr en fonction de la tension de polarisation pulsée à différents rapports cycliques

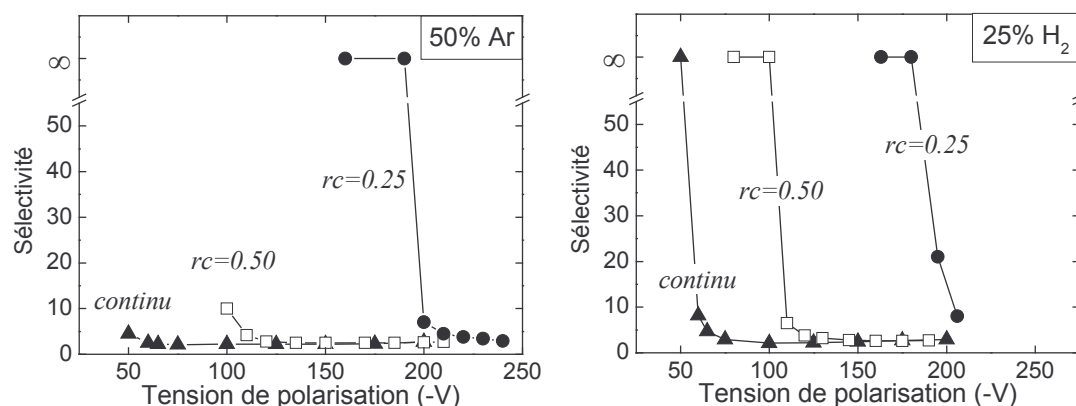


figure 27 : Sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiO₂ en fonction de la tension de polarisation pour différents rapports cycliques à 1 kHz en plasma de CHF₃/Ar (50%-50%) et CHF₃/H₂ (75%-25%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

En polarisation continue, l'ajout de 50% d'argon ou 25% d'hydrogène ne modifie pas la sélectivité SiOCH poreux / SiO₂ par rapport au plasma de CHF₃ pur. Lorsque la tension de polarisation est pulsée avec un rapport cyclique de 0,50, aucune amélioration n'est obtenue. En revanche, un rapport cyclique de 0,25 permet de séparer les seuils dépôt-gravure de 40 V pour le mélange à 50% d'argon et celui à 25% d'hydrogène. Aussi, entre les seuils des deux matériaux, la sélectivité est infinie. Dans ces deux plasmas, pour le rapport cyclique de 0,25, la sélectivité de gravure SiOCH poreux / SiO₂ vaut environ 7 à 200 V, la vitesse de gravure du matériau poreux est alors de 200 nm/min. A 180 V, pour ce même rapport cyclique, la sélectivité est infinie. La vitesse de gravure de SiOCH poreux est de 120 nm/min et 160 nm/min respectivement pour les plasmas de CHF₃/H₂ (75%-25%) et CHF₃/Ar (50%-50%). Par addition d'argon ou d'hydrogène à CHF₃, la sélectivité obtenue pour les différents rapports cycliques est similaire à celle en plasma de CHF₃ pur. La vitesse de gravure de SiOCH poreux est cependant plus faible dans les plasmas de mélange. Aussi, le plasma de CHF₃ pur est probablement le meilleur choix dans l'objectif d'une intégration industrielle.

II. D. Comparaison SiOCH / SiOCH poreux

Afin de mieux comprendre le comportement du matériau poreux SiOCH, nous avons comparé sa vitesse de gravure avec celle du matériau dense SiOCH. La vitesse de gravure du matériau SiOCH dense est présentée sur la figure 28 en polarisation continue et pulsée.

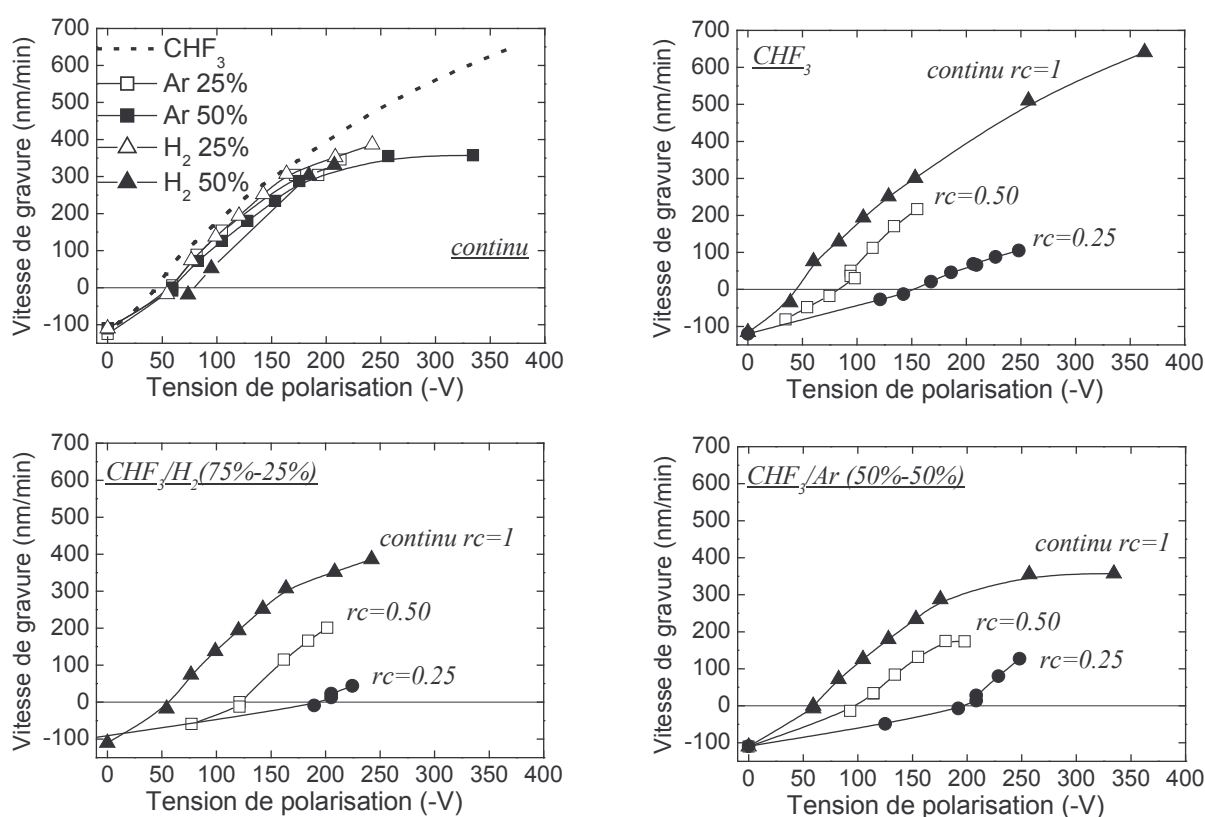


figure 28 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH dense en polarisation continue et différents mélanges (1^{er} graphe) puis en polarisation pulsée (40 sccm, 1500 W, 5 mTorr)

En polarisation continue, l'addition d'argon ou d'hydrogène à CHF_3 modifie peu la vitesse de gravure lorsque la tension est inférieure à 200 V. Au delà de 200 V, la vitesse de gravure obtenue en mélange évolue peu alors qu'elle augmente plus rapidement en plasma pur de CHF_3 . Lorsque la tension de polarisation est pulsée, en plasma de CHF_3 , avec 25% d'hydrogène ou 50% d'argon, le seuil dépôt-gravure se décale vers les énergies plus élevées.

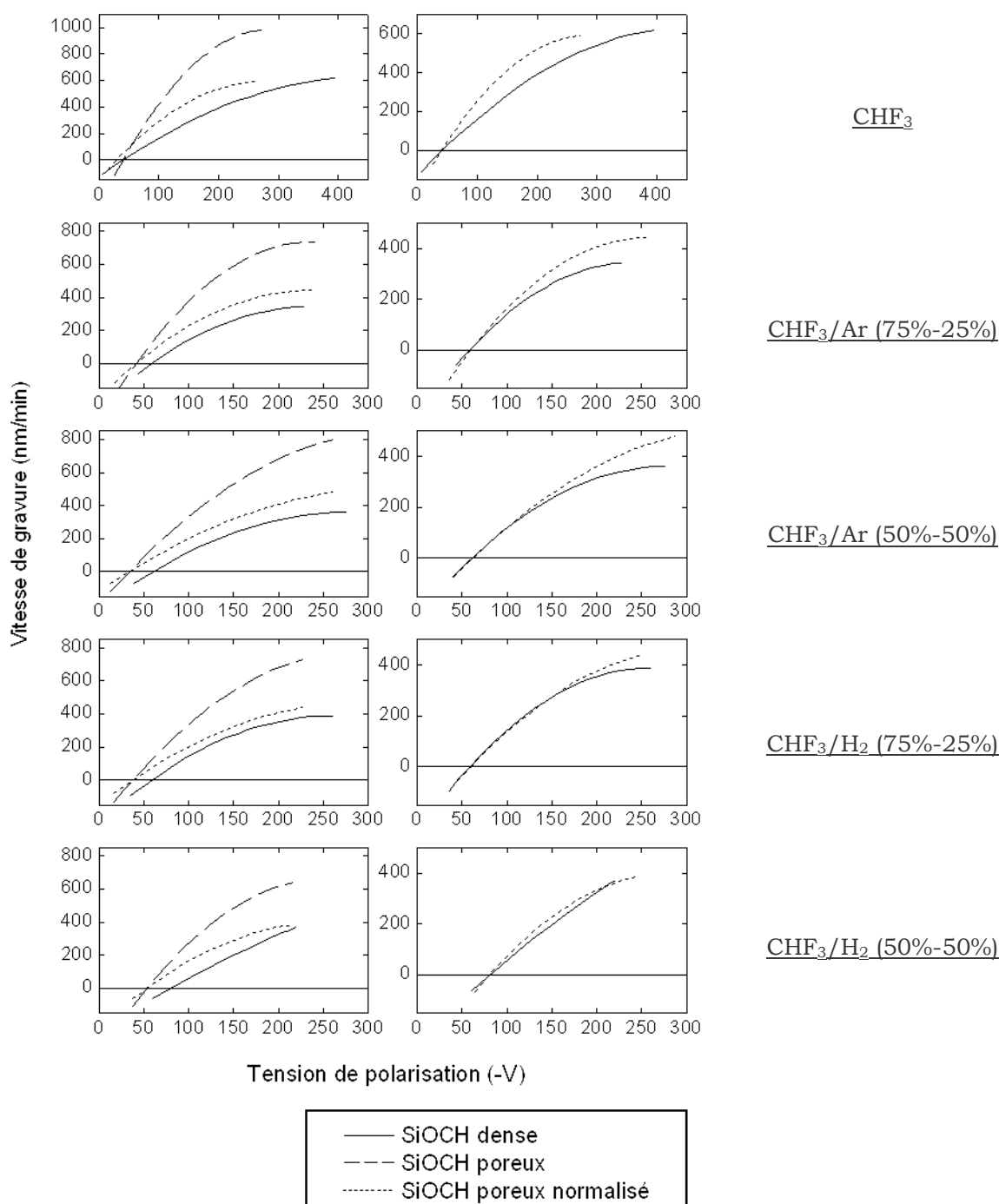


figure 29 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH dense, SiOCH poreux, et SiOCH poreux normalisée par la porosité en fonction de la tension de polarisation continue dans différents mélanges à 1500 W, 5 mTorr. Dans la colonne de droite, l'axe des abscisses est décalé afin de confondre les seuils dépôt-gravure des deux matériaux.

Les matériaux SiOCH dense et poreux présentent des compositions voisines. Cependant, leur densité diffère. Pour tenir compte de cette différence, la vitesse de gravure du matériau poreux est normalisée par sa porosité : $V_{norm} = V \times (1 - p)$, avec V la vitesse de gravure de SiOCH poreux, p la porosité. La porosité de notre matériau est de 40%. Dans le cas où la structure des matériaux n'influence pas le mécanisme de gravure, cette vitesse normalisée devrait se rapprocher de celle du matériau dense SiOCH. Un écart entre la vitesse normalisée de SiOCH poreux et SiOCH sera interprété comme une influence de la structure, en particulier des pores sur le mécanisme de gravure.

La figure 29 présente la vitesse de gravure de SiOCH dense, SiOCH poreux, et SiOCH poreux normalisée par la porosité dans différentes conditions de plasma en polarisation continue. En premier lieu, nous observons que la vitesse de gravure du matériau poreux normalisée par sa porosité est toujours supérieure à celle du matériau dense. De plus, le seuil dépôt-gravure des deux matériaux diffère. Ces observations sont également visibles lorsque la polarisation est pulsée (cf. figure 30). Ainsi, la structure du matériau poreux intervient dans ses mécanismes de gravure. De plus, en superposant les seuils dépôt-gravure des matériaux poreux et dense (cf. figure 29 droite), nous constatons que des ions énergétiques favorisent la gravure de SiOCH poreux par rapport à SiOCH dense. Par ailleurs, la chimie du plasma intervient également dans le mécanisme de gravure de ces matériaux. En effet, en plasma de CHF_3 pur, la vitesse de gravure du matériau poreux est favorisée par rapport au matériau dense. Par addition d'hydrogène, la vitesse normalisée du matériau poreux se rapproche de celle du matériau dense. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5.

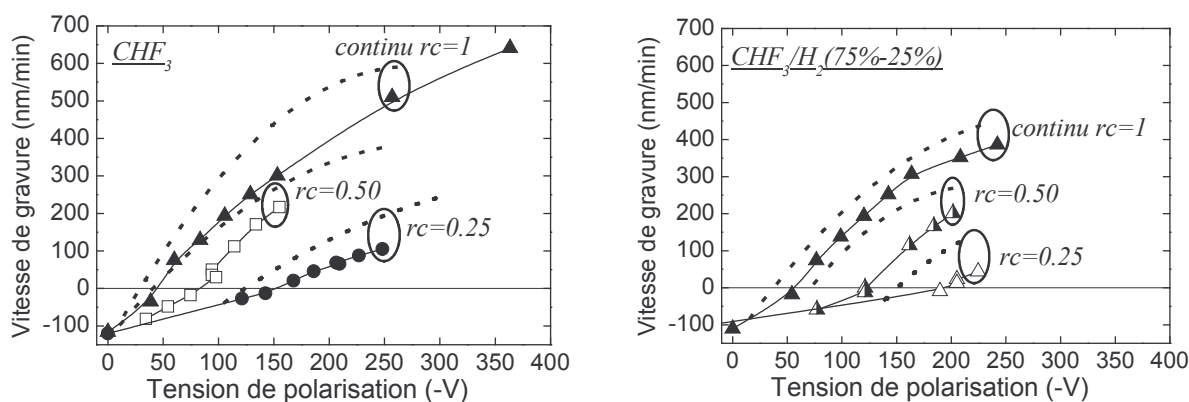


figure 30 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH dense, et SiOCH poreux normalisée par la porosité (pointillés) en fonction de la tension de polarisation pulsée dans deux chimies de plasma (40 sccm, 1500 W, 5 mTorr)

II. E. Bilan : Avantage du mode pulsé / mode continu

Dans un objectif d'intégration de SiOCH poreux, plusieurs critères concernant la gravure de ce matériau sont requis. Tout d'abord, la vitesse de gravure de SiOCH poreux doit être suffisamment élevée pour que le procédé soit rapide. Une vitesse de gravure supérieure à 200 nm/min est souhaitable. De plus, le procédé de gravure doit être sélectif par rapport au masque dur SiO₂ ou à la couche d'arrêt de gravure SiCH. Ainsi, la sélectivité de gravure par rapport à SiO₂ et SiCH doit être au minimum égale à 10. Enfin, afin d'obtenir un procédé stable, la sélectivité de gravure doit être élevée sur une large gamme de tensions. Toutefois, si la sélectivité de gravure est infinie, lorsque SiCH ou SiO₂ ne sont plus gravés, la vitesse de dépôt sur ces matériaux ne doit pas être trop élevée. En effet, un dépôt fluorocarboné épais sur le masque et sur les flancs des motifs n'est pas souhaitable, ce dépôt peut entraîner la déformation des profils ou mener à un arrêt de gravure.

Le tableau 1 rassemble les résultats obtenus en polarisation continue et pulsée en plasma de CHF₃, CH₃/H₂ (75%-25%), CHF₃/Ar (50%-50%). La fenêtre en tension de forte sélectivité, la vitesse de gravure de SiOCH poreux au centre de cette fenêtre en tension, et la vitesse de gravure maximale de SiOCH poreux sont indiquées dans ce tableau.

tableau 1 : Comparaison entre la polarisation continue et pulsée en plasma de CHF₃ et en mélange avec 25% d'hydrogène ou 50% d'argon à 1500 W et 5 mTorr. Le débit est de 40 sccm.

Fenêtre en tension de sélectivité supérieure à 10 (ΔV), vitesse de gravure de SiOCH poreux au centre de la fenêtre de forte sélectivité, vitesse de gravure ou de dépôt de SiCH et SiO₂ au centre de la fenêtre de forte sélectivité, et vitesse de gravure maximale de SiOCH poreux pour S=10

			Fenêtre S>10 ΔV	Vg SiOCHporeux centre fenêtre S>10	Vg ou Vd SiCH ou SiO ₂ centre fenêtre S>10	Vg SiOCHporeux pour S=10
CHF ₃	continu	/SiCH	×	×	×	×
		/SiO ₂	×	×	×	×
	rc=0,50	/SiCH	45 V	106 nm/min	0 nm/min	205 nm/min
		/SiO ₂	40 V	105 nm/min	30 nm/min	180 nm/min
	rc=0,25	/SiCH	135 V	190 nm/min	30 nm/min	330 nm/min
		/SiO ₂	65 V	118 nm/min	-10 nm/min	215 nm/min
CHF ₃ /H ₂ (75%-25%)	continu	/SiCH	150 V	445 nm/min	45 nm/min	700 nm/min
		/SiO ₂	10 V	130 nm/min	~0 nm/min	170 nm/min
	rc=0,50	/SiCH	120 V	290 nm/min	10 nm/min	450 nm/min
		/SiO ₂	40 V	110 nm/min	~20 nm/min	220 nm/min
	rc=0,25	/SiCH	S~∞ sur 100 V	205 nm/min	-10 nm/min	<i>Pas de mesure</i>
		/SiO ₂	45 V	165 nm/min	20 nm/min	205 nm/min
CHF ₃ /Ar (50%-50%)	continu	/SiCH	150 V	460 nm/min	35 nm/min	640 nm/min
		/SiO ₂	×	×	×	×
	rc=0,50	/SiCH	55 V	~175 nm/min	15 nm/min	285 nm/min
		/SiO ₂	1 V		-10 nm/min	50 nm/min
	rc=0,25	/SiCH	S>30 sur 90 V	~205 nm/min	0 nm/min	255 nm/min
		/SiO ₂	40 V	165 nm/min	-10 nm/min	200 nm/min

En plasma de CHF_3 pur et polarisation continue, la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH ou SiO_2 est faible, elle ne dépasse pas 6. En pulsant la tension de polarisation, le procédé de gravure de SiOCH poreux sélectif vis à vis de SiO_2 ou SiCH est fortement amélioré. La sélectivité est, en effet, supérieure à 10 sur une fenêtre en tension d'environ 40 V lorsque le rapport cyclique est de 0,50. Pour un rapport cyclique de 0,25, la zone de forte sélectivité par rapport à SiO_2 et SiCH s'élargit à 65 V et 135 V respectivement. Au centre de ces zones de fortes sélectivités vis à vis de SiO_2 et SiCH , la vitesse de gravure de SiOCH poreux est respectivement faible (118 nm/min) et correcte (190 nm/min). Ainsi, pulser la tension de polarisation en plasma de CHF_3 augmente fortement les sélectivités de gravure par rapport à la couche d'arrêt et par rapport au masque dur. Cette amélioration a lieu sur une gamme en tension relativement large, permettant d'obtenir un procédé stable.

Par rapport à SiCH , en polarisation continue et en plasma de mélange, CHF_3/H_2 , et CHF_3/Ar , les fenêtres de sélectivité supérieure à 10 sont larges, de l'ordre de 150 V. En pulsant la tension de polarisation, cette fenêtre est réduite, et la vitesse de gravure de SiOCH poreux est plus faible. Cependant, en pulsant avec un rapport cyclique de 0,25, la sélectivité vis à vis de SiCH est infinie en plasma de CHF_3/H_2 , elle est toujours supérieure à 30 dans la gamme en tensions étudiées en plasma de CHF_3/Ar . La sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiCH est donc fortement améliorée lorsque la tension de polarisation est pulsée avec un rapport cyclique faible.

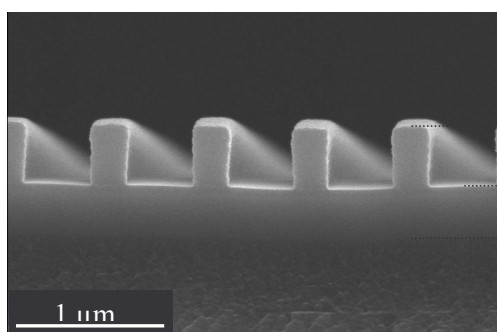
Par rapport à SiO_2 , en polarisation continue et plasma de mélange, les fenêtres de bonne sélectivité sont étroites en CHF_3/H_2 et inexistantes en CHF_3/Ar . En pulsant la tension de polarisation, cette fenêtre s'élargit. Bien que les valeurs ΔV soient faibles, autour de 40 V, les sélectivités obtenues avec un rapport cyclique de 0,25 sont améliorées. Pour ce rapport cyclique, la vitesse de gravure de SiOCH poreux avoisine 165 nm/min au centre de la fenêtre de forte sélectivité, et atteint 200 nm/min lorsque la sélectivité de gravure entre SiOCH poreux et SiO_2 vaut 10.

Ainsi, le procédé « polarisation pulsée » permet d'augmenter la sélectivité de gravure de SiOCH poreux par rapport à SiCH et SiO_2 , tout en conservant une vitesse de gravure du matériau poreux correcte.

III. Transfert de motifs

III. A. Présentation des échantillons et procédure expérimentale

Afin de « valider » le procédé de polarisation pulsée, des transferts de motifs ont été réalisés. Le schéma d'empilement des différentes couches est présenté en photo 1. Il consiste en 350 nm de résine, 50 nm de BARC (Bottom Anti-Reflective Coating), 300 nm de SiO₂ (masque dur), et 650 nm de SiOCH poreux. Des tranchées de différentes largeurs de lignes (L) et d'espacements (E) ont été gravées, typiquement zone A : L = 280 nm / E = 200 nm, zone B : L = 230 nm / E = 440 nm, zone C : L = 230 nm / E = 630 nm. Ces trois zones ont été gravées simultanément.



Résine : ~350 nm

BARC + SiO₂ : 350 nm

JSR LKD 5109TM SiOCH poreux : ~650 nm

photo 1 : Photo MEB montrant l'empilement des différentes couches

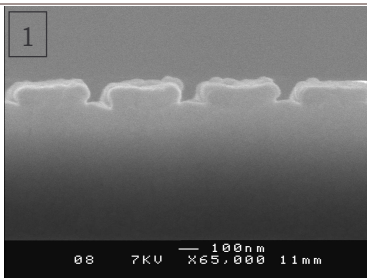
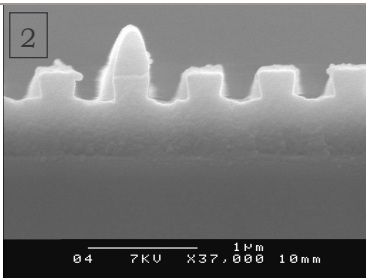
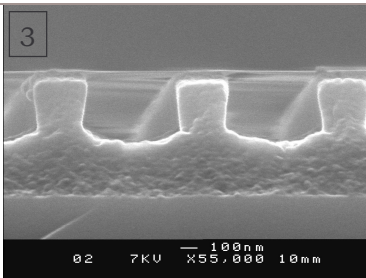
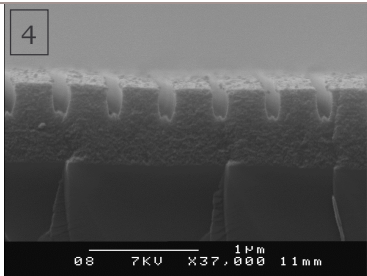
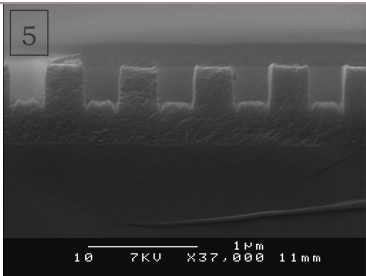
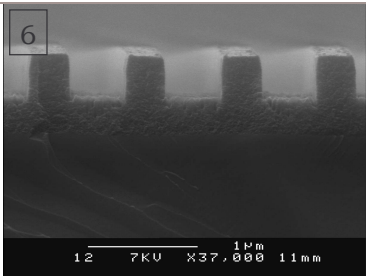
La première étape consiste à ouvrir le masque dur, SiO₂. Cette ouverture est réalisée en plasma de CHF₃ à 1500 W et 5 mTorr en polarisation continue à 100 V, pendant 2 min 50 sec. La vitesse de gravure des motifs SiO₂ est de 120 nm/min ; en plein champ la vitesse de gravure de SiO₂ est d'environ 200 nm/min dans les mêmes conditions plasma. Après ouverture de SiO₂, les lignes se sont élargies, dû probablement à un dépôt fluorocarboné sur les flancs des motifs. Ainsi, après ouverture de SiO₂, les dimensions sont : zone A : L = 320 nm / E = 160 nm, zone B : L = 270 nm / E = 400 nm, zone C : L = 270 nm / E = 590 nm. Après cette étape, les lignes sont donc augmentées de 40 nm. De plus, le procédé d'ouverture du masque dur n'étant pas optimisé, la gravure s'est poursuivie avec celle du matériau poreux sous-jacent. Ainsi, 80, 120, 160 nm de SiOCH poreux ont été ouvert respectivement sur les zones A, B, et C lors de cette étape. Notons que la même étape d'ouverture du masque dur a servi pour les gravures de SiOCH poreux en CHF₃ et CHF₃/H₂, et polarisation continue ou pulsée, présentées par la suite.

Ensuite, la gravure de SiOCH poreux est réalisée dans différentes conditions de plasma et de polarisation. Le tableau 2 présente les images MEB obtenues après 2 min 30 sec de gravure en CHF₃ à 1500 W et 5 mTorr en polarisation continue et pulsée. Le tableau 3 présente les images MEB obtenues après gravure en CHF₃/H₂ (75%-25%). Pour ces gravures (tableau 2 et tableau 3), la tension de polarisation a été ajustée pour que la vitesse de gravure de SiOCH poreux, mesurée en plein champ, soit identique dans toutes les conditions de pulse, à savoir 200 nm/min. Ainsi, pour obtenir cette vitesse en CHF₃, une tension de 60 V est nécessaire en polarisation continue, et une tension de 170 V en polarisation pulsée avec un rapport cyclique de 0,25. Sur ces photos, les lignes de SiO₂ ont été décollées lors du clivage des échantillons, seule la photo 2 présente une ligne SiO₂ non décollée. Ainsi, bien qu'invisible sur ces photos, le masque dur n'est pas totalement gravé lors de la gravure de SiOCH poreux. En effet, nous observons au MEB ces lignes de SiO₂ décollées, les photos présentées ici ont été réalisées à des endroits libres de ces lignes décollées afin de ne pas encombrer les photos.

III. B. Aspect des motifs après gravure en polarisation continue et pulsée

La première observation, sur ces photos, concerne l'épaisseur gravée. En effet, nous souhaitons graver 500 nm (vitesse de gravure : 200 nm/min, temps de gravure : 2 min 30sec), l'épaisseur gravée est inférieure à cette valeur. De plus, l'épaisseur gravée est très différente selon les conditions plasmas. Pire, sur les photos 1 et 8, les motifs ne sont pas gravés. Un dépôt fluorocarboné a même lieu sur la photo 7. Nous discuterons de ce point dans la partie suivante.

tableau 2 : Images MEB de motifs gravés en CHF_3 en polarisation continue et pulsée (40 sccm, 1500 W, 5 mTorr)

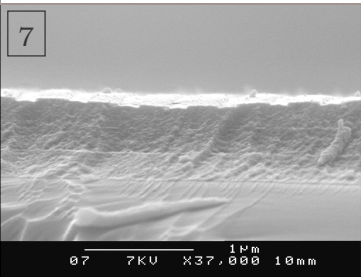
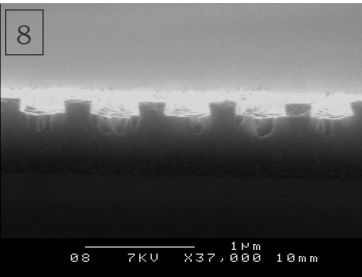
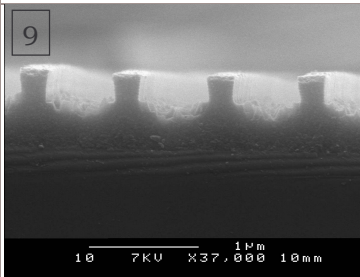
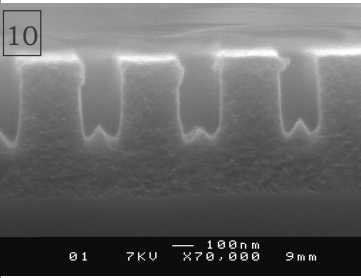
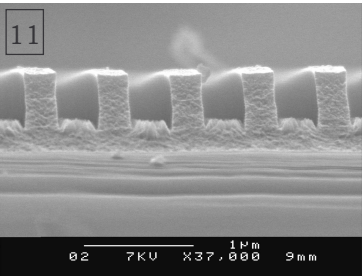
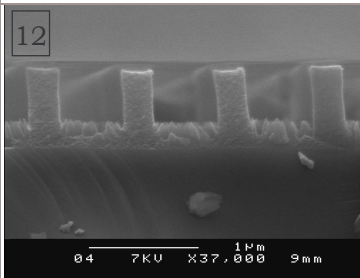
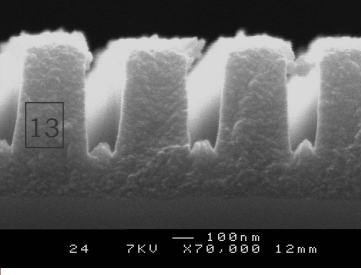
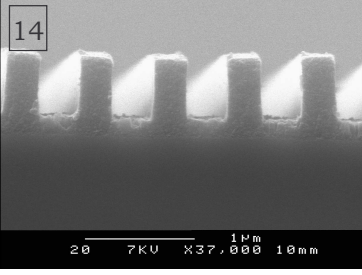
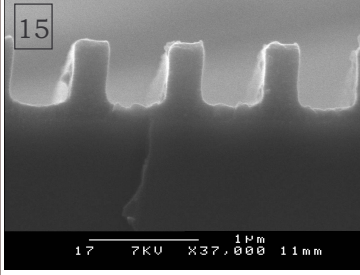
CHF_3	Zone A	Zone B	Zone C
Continu 60V			
rc=0,25 170V			

Ensuite, en première approche, les transferts de motifs sont réalisables avec une polarisation pulsée. En effet, la gravure est anisotrope en CHF_3 avec une polarisation pulsée à $rc=0,25$ (photos 5 et 6), et en CHF_3/H_2 avec une polarisation pulsée à $rc=0,5$ (photos 11 et 12) et $rc=0,25$ (photo 14). Par contre, avec une polarisation continue, les flancs des motifs ne sont pas verticaux (photos 2,3,9), ceci est dû à la faible énergie des ions. En effet, la tension de polarisation de 60 V est trop faible pour assurer l'anisotropie. Aussi, le transfert de motifs en polarisation pulsée est possible. Seulement, nous ne pouvons comparer l'avantage ou le désavantage de la polarisation pulsée par rapport à la polarisation continue, puisque cette dernière n'est pas optimisée.

Cependant, tous les motifs ne sont pas anisotropes. En particulier, la zone A, la plus étroite, présente des flancs bombés (effet "bowing") sur les photos 4 et 10, des flancs inclinés sur la photo 13. De plus, une gravure plus importante du matériau sur le pied des motifs par rapport au centre (microtrenching) est observée dans la zone A et parfois dans la zone B (photos 5 et 11) [Westerheim95]. Des zones C vers A, l'espace entre les lignes diminue. Aussi, des motifs étroits semblent favoriser le microtrenching. La cause dominante de la formation de microtrenching a été établie comme le résultat de la déflexion des ions sur les flancs des motifs [Dalton93]. Par ailleurs, en plasma de CHF_3 avec polarisation pulsée à $rc=0,25$, les lignes sont plus larges après gravure. En effet, les lignes augmentent de 70 nm pour la zone A (photo 4), de 90 nm pour la zone B (photo 5) et 95 nm pour la zone C (photo 6). Un dépôt fluorocarboné non négligeable se forme donc sur les flancs des motifs. Cette forte passivation peut devenir un sérieux problème, en particulier si elle

mène à un arrêt de gravure, ou si la constante diélectrique globale du low- κ est trop altérée. Toutefois, nous n'avons pas été en mesure de caractériser ce dépôt. En revanche, cette passivation est moins visible lorsque 25% d'hydrogène est présent dans le mélange. En effet, pour une polarisation pulsée à $rc=0,25$, la largeur des lignes diminue dans la zone A de 10 nm (photo 13), et augmente de 15 et 20 nm respectivement dans les zones B (photo 14) et C (photo 15). L'amélioration du contrôle des dimensions par addition d'hydrogène à CHF_3 est à nuancer puisque ces premiers transferts de motifs ne sont pas optimisés. Toutefois, le transfert de motifs, sélectif et anisotrope, est démontré en polarisation pulsée.

tableau 3 : Images MEB de motifs gravés en CHF_3/H_2 (75%-25%) en polarisation continue et pulsée (40 sccm, 1500 W, 5 mTorr)

CHF_3/H_2 (75%-25%)	Zone A	Zone B	Zone C
Continu 65V			
$rc=0,50$ 110V			
$rc=0,25$ 210V			

De plus, une forte rugosité est parfois observée au fond des tranchées (photos 6, 8, 9, 12, 14, 15). Des mesures AFM et des photos MEB ont été réalisées en plein champ dans différentes chimies de plasma, CHF_3 , CHF_3/Ar 25% et 50%, CHF_3/H_2 25%, en polarisation continue ou pulsée. Les rugosités (RMS) mesurées sont de l'ordre de 6 nm quelles que soient les conditions de plasma. Toutefois, la rugosité diminue lorsque le rapport cyclique diminue. En effet, en plasma de CHF_3/Ar (50%-50%), la rugosité vaut respectivement 7, 5, et 3,5 nm lorsque le rapport cyclique est de 1, 0,50, et 0,25. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5. Les photos MEB réalisées en plein champ (cf. photo 2) montrent également une forte rugosité. Cette rugosité est identique avec le mélange ou avec la polarisation. Sur SiOCH dense, au contraire, les analyses AFM et MEB ne montrent pas de rugosité, quelle que soit la chimie du plasma, et quel que soit le type de

polarisation. Aussi, il apparaît que les rugosités observées lors de la gravure de motifs sont directement liées à la nature poreuse du matériau, ainsi qu'à la taille des motifs, plutôt qu'au plasma.

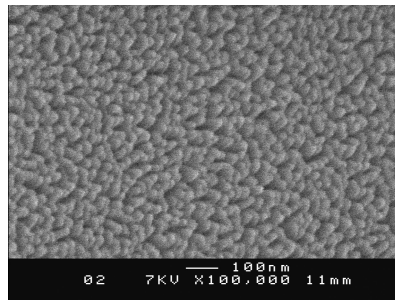


photo 2 : photo MEB obtenue après gravure de SiOCH poreux en plein champ en plasma de CHF₃ à 5 mTorr, 1500 W, avec une polarisation de 100 V pulsée à 1 kHz avec un rapport cyclique de 0,50

III. C. Vitesse de gravure des motifs

A partir des images MEB, les vitesses de gravure ont été mesurées. Les résultats sont regroupés dans la figure 31. Nous présentons également sur cette figure les vitesses de gravure de motifs obtenus en plasma de CHF₃/Ar (50%-50%). Les vitesses présentées sur ce graphe ne sont pas directement comparables d'un plasma à l'autre, et d'une condition de polarisation à une autre, puisque la tension de polarisation appliquée n'est pas la même. Cependant, pour un plasma et une condition de polarisation, les vitesses de gravure sont directement comparables entre les différentes zones A, B, et C.

En polarisation continue, quel que soit le plasma étudié, la vitesse de gravure est plus faible dans la zone A. Elle augmente des zones A vers C. Ces motifs ont globalement la même largeur de ligne, l'espacement entre les lignes augmentant de A vers C. Ainsi, la gravure est plus efficace pour les motifs dont l'espacement est important. En outre, dans la zone A, la gravure de SiOCH poreux est stoppée en plasma de CHF₃ (photo1), et un dépôt fluorocarboné se forme en CHF₃/H₂ (photo7). Lorsque la polarisation est pulsée, la vitesse de gravure est beaucoup plus homogène entre les différentes zones. Ce point est très important dans l'objectif d'une intégration industrielle. Une vitesse de gravure identique quelles que soient les dimensions du motif permettraient de graver simultanément et sur la même profondeur des zones de forts et faibles facteurs d'aspect.

Si l'on suppose que l'épaisseur de SiO₂ est identique après gravure dans une condition de plasma pour toutes les zones, alors le facteur d'aspect diminue des zones A vers C. Ce facteur est défini comme le rapport entre la profondeur gravée et l'espacement des lignes. Ce facteur n'a pu être déterminé ici puisque les lignes de SiO₂ ont disparu. Par contre, avant gravure, nous pouvons déterminer ces facteurs. Ils valent 4,35 pour la zone A, 1,70 pour la zone B, et 1,15 pour la zone C. En polarisation continue, nous observons le phénomène de RIE lag, à savoir que la vitesse de gravure diminue pour les forts facteurs d'aspects [Joubert94I]. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le phénomène de RIE lag [Gottscho92]. Citons, par exemple, le modèle de transport de neutres par diffusion Knudsen modulée par les coefficients de collage aux parois [Coburn89], l'écrantage des ions dans les motifs [Shaqfeh89], ou le phénomène de charge – charge du masque ou charge différentielle d'une structure isolante [Arnold91]. Ce dernier point, charge différentielle, peut engendrer des changements importants non en terme d'énergie des ions mais en terme de flux ionique au fond des motifs [Kurihara96]. Cette dernière explication est retenue par

Joubert et al [Joubert94II] [Fuard01] comme cause prédominante dans le phénomène de RIE lag concernant la gravure de motifs SiO_2 en plasma fluorocarboné et la gravure des motifs low- κ SiLK^{TM} . Le flux d'ions diminue plus rapidement au fond de motifs étroits, entraînant une réduction de la vitesse de gravure de ces motifs.

En polarisation pulsée, le phénomène de RIE lag est fortement réduit. Pulser la polarisation ne modifie pas le flux d'ions, seule l'énergie des ions est pulsée. L'effet de charge différentielle dans un motif est certainement fortement atténué lorsque la polarisation est pulsée, car des ions de faible énergie sont défléchis facilement et peuvent venir annuler les charges. Schaepkens et al. [Schaepkens00] observe ce phénomène de façon plus marquée lors de la gravure de motifs de SiO_2 en plasma de CHF_3 et en polarisation pulsée à 1kHz. En effet, le phénomène de RIE lag, présent en polarisation continue, se transforme en RIE lag inverse pour un rapport cyclique de 0,29.

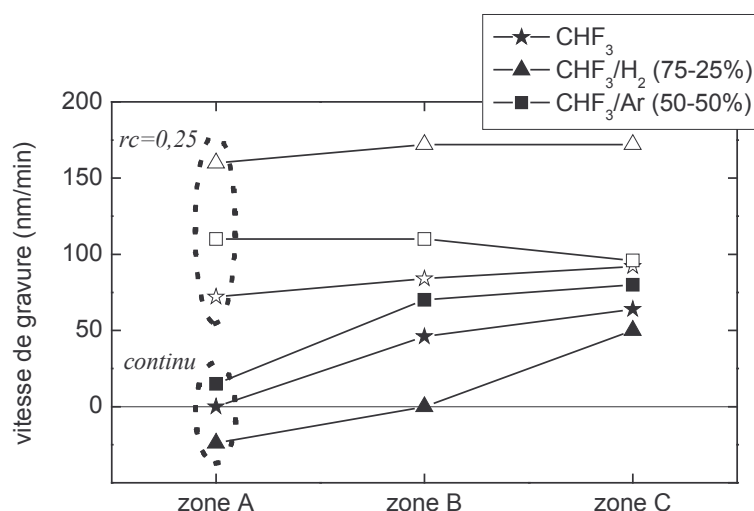


figure 31 : Evolution de la vitesse de gravure de SiOCH poreux en mode continu et pulsé pour différentes tailles de motifs (40 sccm, 1500 W, 5 mTorr)

III. D. Conclusion sur les transferts de motifs

Ces premiers résultats sur les transferts de motifs en polarisation pulsée sont très prometteurs. L'anisotropie est correcte, la rugosité au fond des tranchées peut probablement être supprimée par une sur-gravure, la sélectivité par rapport à la couche d'arrêt étant importante. Enfin, chose nouvelle, pulser la polarisation semble éliminer le phénomène d'ARDE (Aspect Ratio Dependant Etching) qu'est la diminution des vitesses de gravure dans les motifs plus étroits, i.e. à plus fort facteur d'aspect.

Toutefois, une étude plus approfondie sur le transfert des motifs serait nécessaire. En particulier, comparer les matériaux SiOCH poreux et dense dans les mêmes conditions de plasma serait intéressant pour conclure sur l'effet du matériau lui-même, à savoir l'effet des pores, sur la gravure des motifs. De plus, étudier les sélectivités de gravure SiOCH poreux/ SiO_2 lors de la gravure de motifs de différentes dimensions, et dans différentes conditions de polarisation complèterait cette étude. Des transferts de motifs à tension de polarisation identique pour différents rapports cycliques permettraient également d'isoler le paramètre important qu'est l'énergie des ions. Enfin, graver des tranchées dans des structures dual-damascène serait intéressant en polarisation pulsée puisque de nombreux défauts subsistent après gravure [Kropewnicki01].

Chapitre 5

Mécanismes de gravure

Ce chapitre est consacré à la compréhension des mécanismes de gravure des matériaux Si, SiO₂, SiCH, SiOCH dense, et SiOCH poreux en polarisation continue et en polarisation pulsée. Nous présenterons tout d'abord les analyses XPS afin de définir les modèles de surface des matériaux pendant leur gravure. Ensuite, nous analyserons les vitesses de gravure de ces matériaux en fonction des paramètres du plasma et de la surface, en plasma de CHF₃ pur et additionné d'argon ou d'hydrogène avec une polarisation continue ou pulsée. Enfin, une modélisation des vitesses de gravure en polarisation pulsée permettra de mieux comprendre le procédé pulsé.

I. Modèle de surface – XPS

Dans cette partie, nous tentons de définir des modèles de surface des matériaux Si, SiCH, SiO₂, et SiOCH poreux lors de leur gravure en polarisation continue et pulsée, en plasma de CHF₃ pur ou additionné d'argon ou d'hydrogène. L'exploitation des analyses XPS est décrite dans un premier temps. Puis, les épaisseurs fluorocarbonées et la composition de la couche fluorocarbonée sont présentées en polarisation continue et pulsée. Les modèles de surface sont ensuite décrits.

I. A. Principe, méthode et validité des calculs en XPS

Dans cette partie, nous présentons les modèles de surface établis dans la littérature pour les matériaux SiO₂ et Si, et pour les matériaux SiOCH et SiCH. Nous détaillons ensuite les calculs XPS d'épaisseur totale et fluorocarbonée ainsi que la composition de la couche fluorocarbonée. Ces différents calculs sont comparés, critiqués, afin d'obtenir des estimations fiables des épaisseurs modifiées et de la composition de ces couches.

A. 1. Modèle de surface – Etat de l'art

Pendant la gravure en plasma fluorocarboné, la surface des matériaux se modifie. Il est couramment admis qu'un film de type CF_x mince inférieur à 1,5 nm se forme sur SiO₂, lorsque SiO₂ est dans un régime de pulvérisation réactive, c'est à dire à forte tension de polarisation [Cardinaud90] [Standaert98] [Rueger97] [Gaboriau01] [Rolland00]. Pour le silicium, le film fluorocarboné est plus épais. Une interface fluorée est présente entre Si et la couche FC [Oehrlein85] [Oehrlein93] [Oehrlein94II]. Le pic photoélectronique C 1s, après gravure des matériaux Si et SiO₂ en plasma fluorocarboné, se décompose en cinq contributions attribuées à CF₃, CF₂, CF, CCF_x, et CC. Pour SiO₂, l'interface avec le film FC est minime, et d'autre part le pic Si 2p ne présente pas de composantes SiF_x, cette interface n'a donc pas été prise en compte dans les calculs d'épaisseur. Cependant, à forte tension de polarisation, la couche fluorocarbonée est peut être incorporée dans la matrice de SiO₂, il s'agit alors d'une couche d'interaction. Dans la suite, nous nommerons cette couche, couche fluorocarbonée (couche FC), comme pour les autres matériaux, même si cette couche n'a pas le même rôle sur SiO₂.

Pour SiOCH dense et SiCH, une gravure en plasma de SF₆ [Eon04] a permis de déterminer l'action du fluor sur les matériaux. En effet, dans ce plasma, aucun dépôt fluorocarboné n'est présent à la surface des matériaux SiOCH et SiCH, car le pic photoélectronique C 1s ne présente pas de composantes supplémentaires de type CF_x (non montré ici). Par contre, une couche fluorée de type SiOF_x ou SiF_x est observée par XPS. En effet, après gravure, le pic Si 2p présente un élargissement de sa largeur à mi-hauteur, et un épaulement vers les plus hautes énergies de liaison (cf. figure 1 a)). Ainsi, ce pic peut se décomposer en deux contributions, l'une provenant du

matériau initial SiOC ou SiC, respectivement pour les matériaux SiOCH et SiCH, et l'autre provenant d'une couche d'interaction SiOF_x ou SiF_x. La gravure en plasma de SF₆ met ainsi en évidence la présence d'une couche fluorée à la surface des matériaux. En plasma fluorocarboné, l'épaule du pic Si 2p est faible, mais toujours visible pour les matériaux SiOCH et SiCH : la couche d'interaction est encore présente (cf. figure 2 a) et b)). Cependant, le pic C 1s présente maintenant des composantes fluorocarbonées, comme le montre la figure 3 a) et b)). Le modèle de surface établi par Eon en plasma de C₂F₆ reste donc pertinent pour les plasmas à base de CHF₃. En définitive, le modèle de surface pour les matériaux SiOCH et SiCH se présente sous la forme d'une couche d'interaction de type Si(O)F_x, avec au-dessus un film fluorocarboné.

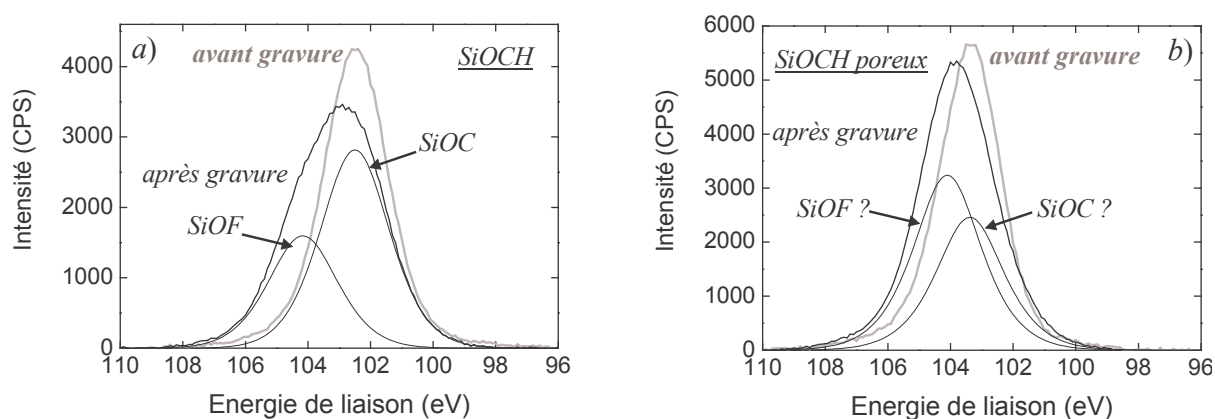


figure 1 : Pics photoélectroniques Si 2p avant gravure (gris) et après gravure (noir) en SF₆ 40 sccm 800 W 10 mTorr 100 V pour les matériaux a) SiOCH et b) SiOCH poreux

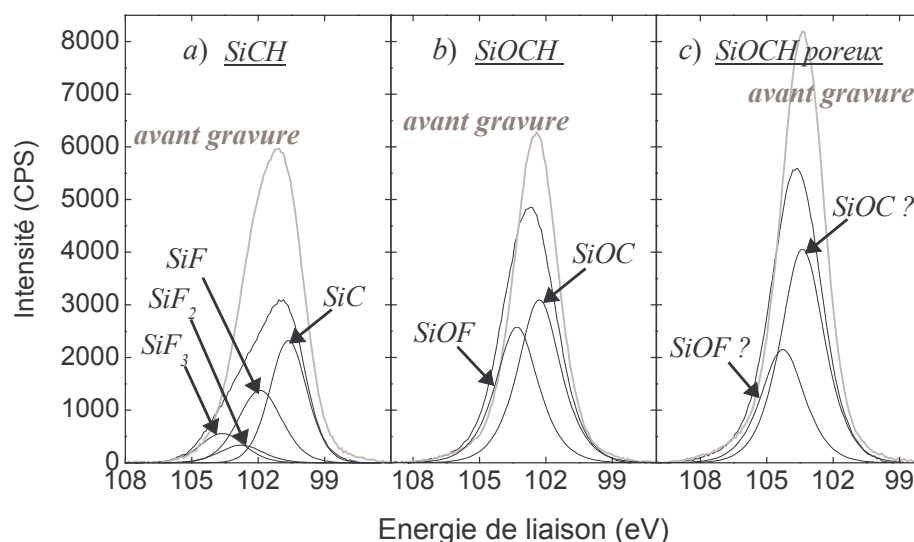


figure 2 : Comparaison des pics photoélectroniques Si 2p de a) SiCH, b) SiOCH dense et c) SiOCH poreux avant (gris) et après gravure (noir) en CHF₃/H₂ (75%-25%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, en polarisation continue à 200 V

Après gravure en plasma fluorocarboné, le pic C 1s du matériau SiOCH poreux présente des composantes fluorocarbonées (cf. figure 3 c)) mettant en évidence la présence d'une couche fluorocarbonée à sa surface. Cependant, après gravure en CHF₃ (cf. figure 2 c)) ou en SF₆ (cf. figure 1 b)), le pic Si 2p s'élargit sensiblement, mais aucun épaulement n'est observé. Aussi, peut-on se

demander si ce pic peut réellement se décomposer en deux contributions attribuées au matériau initial et à une couche fluorée, comme son homologue dense. De plus, SiOCH poreux présente une surface rugueuse après gravure, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Aussi, un simple modèle bi-couche lisse ne peut plus s'appliquer pour ce matériau. Le modèle de surface du matériau poreux peut être envisagé soit comme un modèle bi-couche avec une surface rugueuse, soit comme un modèle avec une couche mixte contenant Si, O, C, F en surface. Dans la suite, nous tenterons d'apporter des informations sur la surface du matériau poreux pendant sa gravure en plasma de CHF₃.

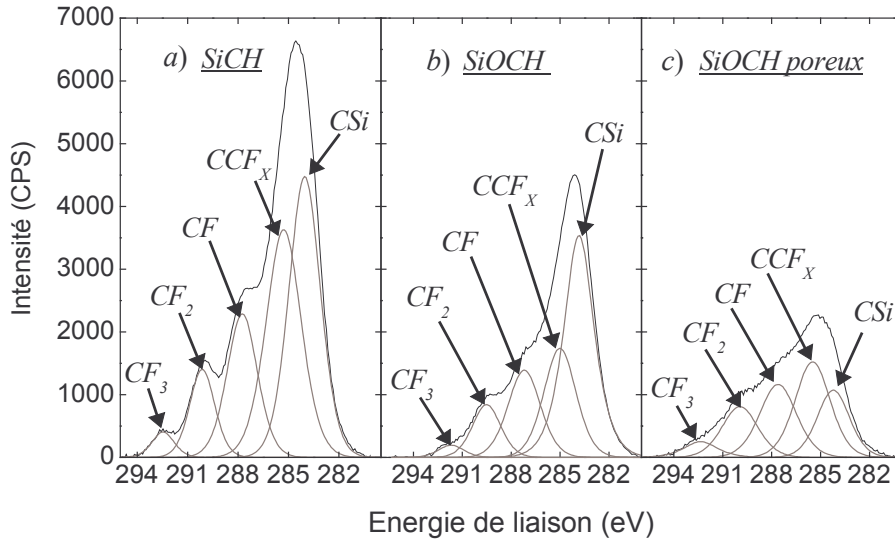


figure 3 : Comparaison des pics photoélectroniques C 1s de a) SiCH, b) SiOCH dense, et c) SiOCH poreux après gravure en CHF₃/H₂ (75%-25%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr, en polarisation continue à 200 V

A. 2. Calcul d'épaisseur de couche modifiée pendant la gravure

Les matériaux Si, SiCH, SiOCH présentent en surface une couche d'interaction, respectivement de type SiF_x, SiF_x et SiOF_x, surmontée d'un film fluorocarboné FC. SiO₂ présente en première approximation une seule couche réactive de type SiOFC. Nous proposons, ici, plusieurs calculs afin d'estimer les épaisseurs de ces différentes couches. Pour SiOCH poreux, nous n'avons pas calculé d'épaisseurs, puisque son modèle de surface est mal établi et que l'existence de deux couches séparées n'est pas prouvée.

A.2.a. Epaisseur de la couche totale modifiée

L'épaisseur de la couche totale modifiée e_{tot} , englobant la couche d'interaction et la couche fluorocarbonée, est calculée via la relation d'atténuation suivante [Briggs83] :

$$I_X = I_X^\infty \exp\left(-\frac{e_{tot}}{\lambda_X}\right) \text{ avec X, une composante du matériau initial} \quad (38)$$

avec I_X l'intensité de la composante du pic photoélectronique de l'élément X issue du matériau initial, I_X^∞ l'intensité infinie obtenue sur un matériau épais non modifié, λ_X le libre parcours moyen du photoélectron caractéristique de l'élément X à travers la couche totale modifiée.

Les matériaux initiaux, i.e. avant gravure, peuvent a priori être utilisés pour définir les intensités infinies. Cependant, ces matériaux sont éventuellement pollués en surface. Ainsi, le silicium présente une couche d'oxyde natif et une couche de pollution. De même, l'oxyde de silicium présente un film de pollution en surface. En identifiant l'intensité des pics de ces matériaux avant gravure aux intensités I^∞ , une erreur est commise. Afin de corriger les intensités avant gravure, des mesures ellipsométriques ont permis de déterminer les épaisseurs oxydées, et des analyses XPS en angulaire ont permis de déterminer les épaisseurs de pollution. Les intensités avant gravure, corrigées alors de l'atténuation à travers ces couches, sont utilisées comme intensité infinie I^∞ . De plus, afin de s'affranchir de variations des intensités infinies, des précautions ont été prises pour que l'échantillon soit toujours à la même hauteur par rapport à la source XPS. Le calcul d'atténuation à travers la couche totale est sujet à quelques incertitudes. En effet, ce calcul est directement lié à la bonne décomposition des pics, puisqu'il ne prend en compte que la composante du matériau initial. De plus, les libres parcours moyens dépendent du matériau traversé, or ces valeurs ne sont pas connues. Ainsi, les valeurs absolues des libres parcours moyens sont imprécises. Toutefois, leurs valeurs relatives, λ_{Si} par rapport à λ_C , par rapport à λ_O sont supposées correctes. Les libres parcours moyens des électrons λ_x contribuant aux pics photoélectroniques Si 2p, C 1s, et O 1s ont été pris respectivement égaux à 3 nm, 2,8 nm, et 2,2 nm [Tanuma91] [Tanuma93].

Pour le silicium, l'épaisseur de la couche totale est calculée uniquement par l'atténuation de la composante du pic Si 2p du matériau initial. Pour SiO_2 , le pic Si 2p et le pic O 1s permettent de calculer l'épaisseur de la couche totale. Pour SiCH et SiOCH, la composante du pic C 1s provenant du matériau initial et celle du pic Si 2p sont utilisées pour évaluer les épaisseurs totales. La composante du pic O 1s n'a pas été retenue pour ce calcul, car nous avons estimé que l'erreur commise lors de la décomposition du pic était trop grande. L'écart entre les deux composantes du matériau initial et de la couche d'interaction de 1 eV, et la largeur à mi-hauteur du pic O 1s ne permettent pas d'obtenir un résultat fiable. Les épaisseurs obtenues à partir de ces différents pics sont reportées sur la figure 4 pour plusieurs chimies de plasma. Pour l'oxyde de silicium, un très bon accord est obtenu entre les deux calculs d'épaisseur. Les épaisseurs calculées sur SiCH et SiOCH diffèrent sensiblement en fonction du pic utilisé. Toutefois, les évolutions des épaisseurs sont conservées. Ces résultats nous permettent de valider les décompositions employées. Notons de plus, qu'en polarisation pulsée (figure 5), les résultats des deux calculs sont également en bon accord. Toutefois, pour SiCH, et SiOCH, la différence entre les épaisseurs calculées à partir des pics Si 2p et C 1s peut s'expliquer par le fait que nous avons décomposé le pic C 1s en cinq composantes (CF_3 , CF_2 , CF, CCF_x , CSi), en négligeant la présence d'une composante CC, trop proche en énergie de la composante CSi. La composante CSi issue du matériau initial est probablement surestimée, sous estimant alors l'épaisseur totale. Pour s'affranchir de cette sous estimation de l'épaisseur totale par le calcul issu du pic C 1s, et puisque le pic Si 2p est présent dans les spectres XPS de tous les matériaux étudiés ici, dans la suite, seule l'épaisseur obtenue via le pic du silicium Si 2p sera mentionnée.

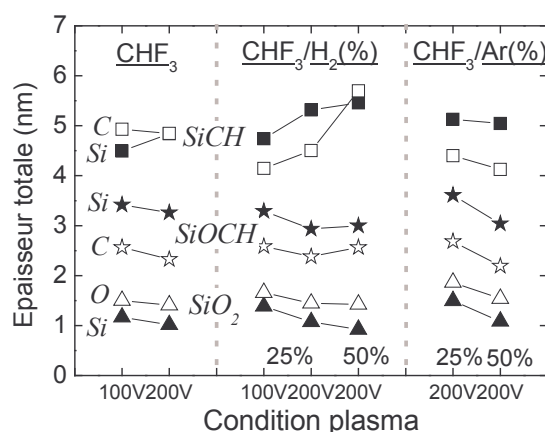


figure 4 : Comparaison entre les épaisseurs totales calculées avec le pic Si 2p (motifs fermés), et avec le pic C 1s pour SiCH et SiOCH et le pic O 1s pour SiO₂ (motifs ouverts) dans plusieurs chimies de plasma (deux pourcentages d'H₂ et d'Ar) et deux conditions de tension de polarisation (100 V et 200 V) continue à 1500 W, 5 mTorr, et 40 sccm

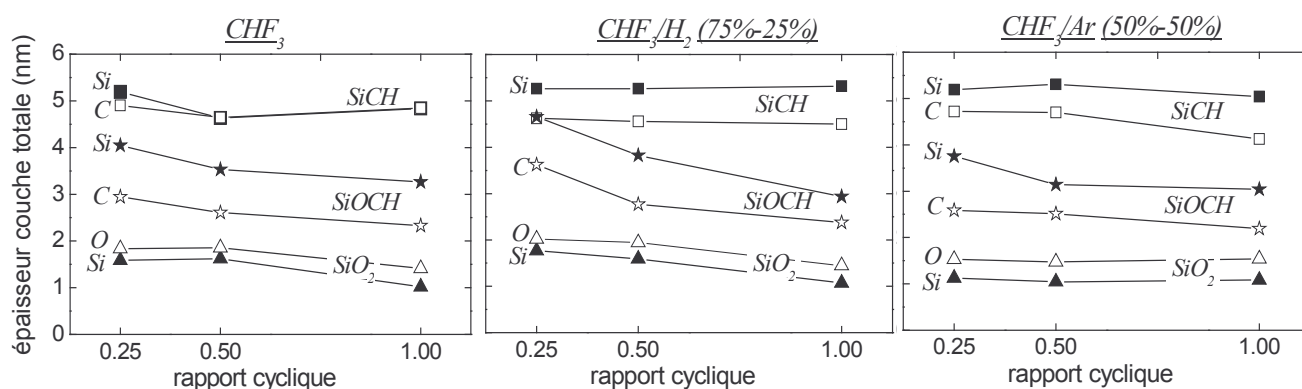


figure 5 : Comparaison entre les épaisseurs totales calculées avec le pic Si 2p (motifs fermés), et avec le pic C 1s pour SiCH et SiOCH et le pic O 1s pour SiO₂ (motifs ouverts) dans plusieurs chimies de plasma à 200 V en polarisation pulsée, 1500 W, 5 mTorr, et 40 sccm

Les épaisseurs totales de couche modifiée peuvent également être évaluées par ellipsométrie. Pour caractériser les couches fluorocarbonées, un modèle de Cauchy est utilisé. Les paramètres du modèle sont ajustés sur un dépôt épais fluorocarboné, obtenu dans les mêmes conditions plasmas. Ainsi, trois modèles de couche FC sont obtenus respectivement en plasma de CHF₃ pur, de CHF₃/H₂ et CHF₃/Ar. Ces modèles de couches FC sont alors utilisés pour mesurer l'épaisseur totale modifiée. Notons que l'indice de réfraction à 633 nm de ces couches FC augmente de CHF₃ à CHF₃/Ar, et CHF₃/H₂, passant respectivement de $n=1,40$ à $n=1,42$ et $n=1,44$. Dans ces trois modèles, le coefficient d'extinction est nul. Par ajout d'hydrogène à CHF₃, Standaert et al. trouvent également un indice de réfraction plus élevé [Standaert98]. La figure 6 permet de comparer les épaisseurs obtenues par XPS et celles obtenues par l'ellipsométrie sur les matériaux silicium ($n=3,94$, $k=0,05$) et SiCH ($n=1,94$). En polarisation continue, les épaisseurs sur silicium, calculées par les deux méthodes, sont en très bon accord. En polarisation pulsée, les épaisseurs mesurées par ellipsométrie sont supérieures d'environ 1,5 nm à celles données par XPS. Toutefois, les évolutions des épaisseurs sont similaires par les deux méthodes. Pour le matériau SiCH, les épaisseurs évaluées par ellipsométrie valent environ 10 nm, alors qu'elles sont évaluées à 5 nm par XPS. Les différences entre ces deux techniques peuvent être attribuées au modèle de surface de SiCH. En

effet, à l'interface entre SiCH et la couche fluorocarbonée, une couche d'interaction de type SiF_x est présente, cette couche est plus épaisse sur SiCH que sur silicium. Le modèle ellipsométrique considère uniquement une couche fluorocarbonée au dessus du matériau SiCH. Ainsi, l'épaisseur mesurée par ellipsométrie traduit une épaisseur FC équivalente à une couche FC associée à l'interface SiF_x . De plus, le modèle ellipsométrique de couche FC a été obtenu pour un dépôt épais fluorocarboné. Ce modèle n'est pas suffisant pour rendre compte d'une couche intermédiaire entre SiCH et FC. En modifiant les paramètres de la couche FC de Cauchy, afin de prendre en compte la couche intermédiaire, il ne nous a pas été possible d'améliorer la modélisation. De plus, les analyses XPS sont effectuées in situ, alors que les analyses par ellipsométrie sont effectuées après remise à l'air des échantillons. Ainsi, une pollution est certainement présente lors des analyses ellipsométriques. En particulier, la couche d'interface entre le film FC et le matériau SiCH a pu s'oxyder. L'écart entre les valeurs expérimentales et modélisées est donné par le logiciel de l'ellipsomètre : MSE (Mean Squared Error, erreur moyenne). Pour Si, le MSE est de l'ordre de 5 quelles que soient les conditions de gravure. Les épaisseurs modélisées par ellipsométrie sur le silicium sont donc fiables. Par contre, pour SiCH, le MSE varie selon les conditions de gravure de 6 à 28. Ainsi, les évolutions de l'épaisseur fluorocarbonée sur SiCH ne sont pas fiables et ne peuvent pas être suivies par ellipsométrie. Par XPS, l'erreur dépend principalement de la bonne décomposition des pics. Or, pour Si et SiCH, le pic Si 2p est facilement décomposable en une contribution forte du matériau initial et des composantes faibles de la couche d'interaction. Pour les matériaux SiOCH , dense ($n=1,42$) et poreux ($n=1,25$), et SiO_2 ($n=1,45$), l'ellipsométrie ne permet pas de distinguer une couche polymérique FC des matériaux eux-même. En effet, ces matériaux et la couche fluorocarbonée ont des indices optiques proches, il est donc difficile de les différencier. Dans la suite, seules les épaisseurs données par l'XPS seront présentées.

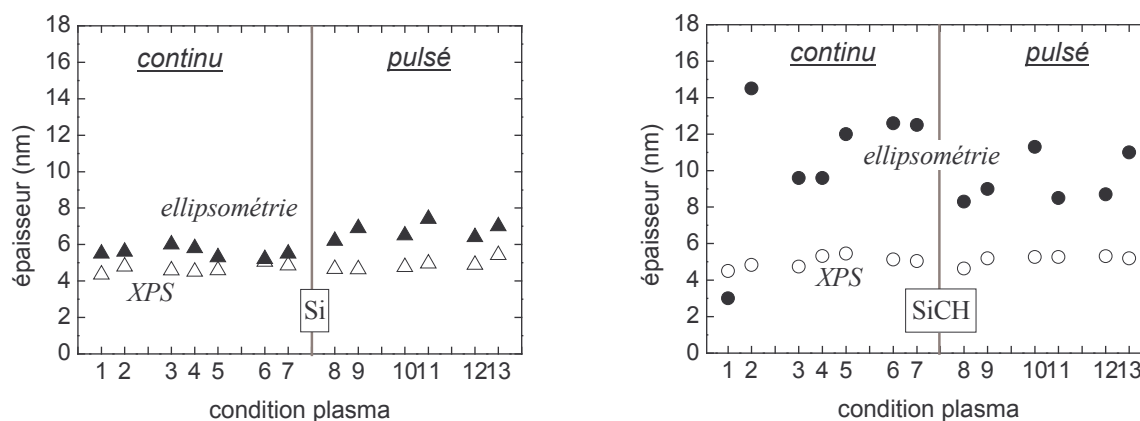


figure 6 : Comparaison entre les calculs d'épaisseurs totales calculées par l'XPS (motifs ouverts) et par l'ellipsométrie (motifs fermés) pour les matériaux Si et SiCH dans différentes conditions plasmas non détaillées (mélanges, rapports cycliques) à 100 V et 200 V

- | | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---|
| 1 : CHF_3 100V | 4 : 25% H_2 200V | 7 : 50%Ar 200V | 10 : CHF_3/H_2 (75%-25%) 200V rc=0,50 |
| 2 : CHF_3 200V | 5 : 50% H_2 200V | 8 : CHF_3 200V rc=0,50 | 11 : CHF_3/H_2 (75%-25%) 200V rc=0,25 |
| 3 : 25% H_2 100V | 6 : 25%Ar 200V | 9 : CHF_3 200V rc=0,25 | 12 : CHF_3/Ar (50%-50%) 200V rc=0,50 |
| | | | 13 : CHF_3/Ar (50%-50%) 200V rc=0,25 |

A.2.b. Epaisseur de la couche fluorocarbonée

L'épaisseur de la seule couche fluorocarbonée e_{FC} peut être obtenue à partir de l'augmentation des composantes CF_x présentes dans le film fluorocarboné, en utilisant la relation :

$$I_X^{FC} = I_X^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_X}\right) \right] \quad \text{avec } X, \text{ un élément de la couche fluorocarbonée, F ou C} \quad (39)$$

Seulement, les intensités infinies sont impossibles à évaluer. En effet, ces intensités infinies correspondent à celles obtenues pour un film fluorocarboné épais de même composition que la couche mince fluorocarbonée. Or, comme nous le verrons par la suite, un dépôt épais et un film mince fluorocarbonés sont différents en terme de composition. Aussi, ce calcul n'a pas été retenu.

En supposant le modèle bi-couche valide pour SiCH, SiOCH, et Si, en particulier en constatant que le silicium est présent dans le matériau initial et dans la couche d'interaction et absent de la couche fluorocarbonée, l'atténuation du pic total Si 2p peut fournir les épaisseurs fluorocarbonées. L'équation (38) est alors utilisée avec l'aire totale du pic Si 2p. Bien sûr, une erreur est commise en utilisant l'intensité infinie du matériau initial $I_{Si}^{mat\infty}$, plutôt qu'une intensité infinie mixte prenant en compte le matériau initial $I_{Si}^{mat\infty}$ et la couche d'interaction $I_{Si}^{int\infty}$. Cependant, ces deux intensités sont proportionnelles à la densité en atomes de silicium, dans la couche correspondante. Aussi, si la couche d'interaction et le matériau initial ont des densités en silicium voisines, le calcul de l'épaisseur fluorocarbonée en utilisant $I_{Si}^{mat\infty}$ est correct. Supposons maintenant que la densité en silicium soit plus faible dans la couche d'interaction, dans ce cas, $I_{Si}^{int\infty} < I_{Si}^{mat\infty}$. Posons alors $I_{Si}^{int\infty} = x \cdot I_{Si}^{mat\infty}$ avec $x < 1$. L'intensité totale du pic Si 2p est la somme d'une contribution de la couche intermédiaire et d'une contribution du matériau initial :

$$I_{Si} = I_{Si}^{int} + I_{Si}^{mat}$$

$$\text{soit } I_{Si} = x \cdot I_{Si}^{mat\infty} \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_{Si}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{e_{int}}{\lambda_{Si}}\right) \right] + I_{Si}^{mat\infty} \exp\left(-\frac{e_{tot}}{\lambda_{Si}}\right) \quad (40)$$

avec e_{int} l'épaisseur de la couche d'interaction. Dans cette expression, en première approximation, les libres parcours moyens des photoélectrons sont supposés identiques qu'ils traversent la couche d'interaction, ou qu'ils traversent la couche fluorocarbonée. Après simplification, l'épaisseur fluorocarbonée est donnée par la formule :

$$e_{FC} = -\lambda_{Si} \cdot \ln \left[\frac{I_{Si}}{I_{Si}^{mat\infty}} \frac{1}{x} + \frac{x-1}{x} \cdot \exp(-e_{tot}/\lambda_{Si}) \right] \quad (41)$$

Ce calcul dépend de l'épaisseur totale de la couche modifiée (couche d'interaction + couche fluorocarbonée), qui est calculée par l'équation (38). I_{Si} est l'intensité totale du pic Si 2p après gravure. Lorsque $x = 1$, on retrouve l'épaisseur donnée par l'équation (38). Pour le matériau SiCH, la figure 7 présente les épaisseurs totales calculées à partir de l'équation (38) utilisant la composante du matériau initial dans le pic Si 2p, ainsi que les épaisseurs fluorocarbonées calculées via l'équation (41) et l'intensité totale du pic Si 2p. L'épaisseur fluorocarbonée est calculée pour différentes valeurs de x , c'est à dire pour différents rapports d'intensités infinies $I_{Si}^{int\infty}/I_{Si}^{mat\infty}$, ou encore pour différents rapports de densités $n_{Si}^{int}/n_{Si}^{mat}$ entre la couche d'interaction et le matériau initial (cf. figure 7). Nous constatons que les épaisseurs calculées pour $x = 0,9$ ou $x = 1$ sont proches. Même dans le cas extrême où $x = 0,5$ (la concentration en atomes de silicium de la couche d'interaction serait deux fois plus faible que celle du matériau initial), en faisant l'approximation

$I_{Si}^{int\infty} = I_{Si}^{mat\infty}$, l'épaisseur fluorocarbonée n'est alors surestimée que d'environ 1 nm. De plus, il faut noter que, quelle que soit la valeur de x , le calcul donne les mêmes variations des épaisseurs fluorocarbonées.

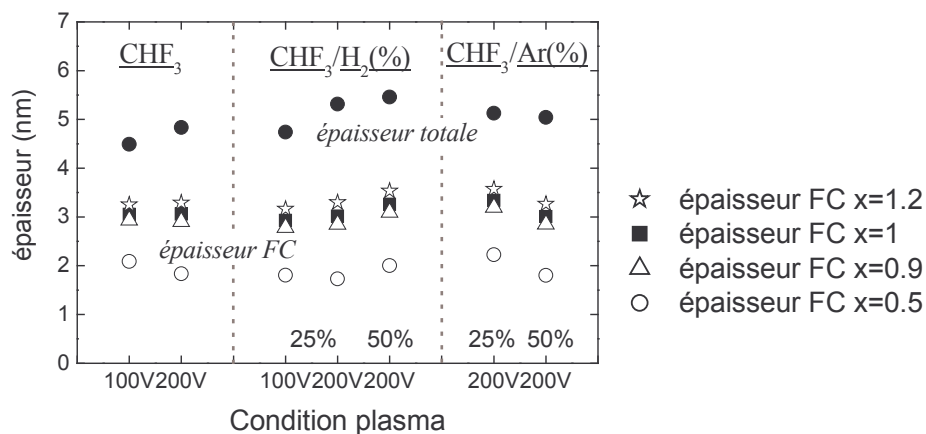


figure 7 : Estimation de l'erreur commise sur le calcul d'épaisseur fluorocarbonée sur SiCH dans plusieurs chimies de plasma et deux conditions de tension de polarisation (100 V et 200 V) continue à 1500 W, 5 mTorr, et 40 sccm. x représente le rapport des densités en atomes de silicium de la couche d'interaction et du matériau initial.

Pour estimer physiquement la valeur de x , il faut une couche d'interaction sur le matériau, et l'absence de couche fluorocarbonée. Un plasma de SF₆ répond à ces conditions. Le pic Si 2p se décompose en une contribution du matériau initial et une contribution fluorée de la couche d'interaction. L'atténuation de la composante du matériau initial permet de calculer les épaisseurs de la couche d'interaction. Ensuite, x est calculé via l'équation (40) avec $e_{int} = e_{FC}$ et $e_{tot} = e_{int}$, puisqu'il n'y a pas de couche fluorocarbonée. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Ainsi, après gravure en SF₆ à 100 V, la couche d'interaction est légèrement moins dense en silicium sur les matériaux SiOCH₃ et SiCH. Toutefois, l'estimation $I_{Si}^{int\infty} = I_{Si}^{mat\infty}$ est correcte, et par la suite, nous avons fait l'hypothèse que la densité en silicium dans la couche d'interaction est peu différente de celle du matériau initial. Les épaisseurs fluorocarbonées présentées seront donc calculées avec $x = 1$.

tableau 1 : Evaluation de $x = n_{Si}^{int} / n_{Si}^{mat}$ sur SiOCH dense et SiCH après gravure en plasma de SF₆ 800 W, 10 mTorr, 40 sccm. L'épaisseur de la couche d'interaction est calculée par l'atténuation de la composante du pic Si 2p provenant du matériau initial. x est calculé via l'équation (40) avec le pic total Si 2p.

	SiOCH		SiCH	
	e_{int}	x	e_{int}	x
SF ₆ 100V	1,5 nm	0,95	1,2 nm	0,88

A.2.c. Intensités des composantes CF_x

L'intensité des composantes CF_x permet a priori d'estimer l'épaisseur fluorocarbonée. Cette intensité est la somme des contributions de la couche fluorocarbonée, calculée à partir du pic C 1s par la relation : $I_{CF_x} = I_{CF_3} + I_{CF_2} + I_{CF} + I_{CCF}$, pour les matériaux SiCH, SiOCH, et SiOCH poreux. Pour les matériaux Si et SiO₂, ne contenant pas de carbone, le pic C 1s se décompose en CF₃, CF₂, CF, CCF_x, CC. Aussi, la contribution de la composante CC, I_{CC} , est ajoutée au calcul. Cette composante étant minime pour les matériaux SiCH, SiOCH, et SiOCH poreux, elle n'a pas été prise en compte dans le calcul. En effet, nous avons considéré que les contributions CSi et CC, proches en énergie, étaient représentées principalement par une contribution majoritaire CSi. Les calculs précédents d'épaisseur totale nous confirment cette décomposition (cf. figure 4, figure 5). La figure 8 présente les évolutions de l'intensité des composantes CF_x sur différents matériaux en polarisation continue. A titre de comparaison, les épaisseurs fluorocarbonées sont présentées sur la figure 9 dans les mêmes conditions.

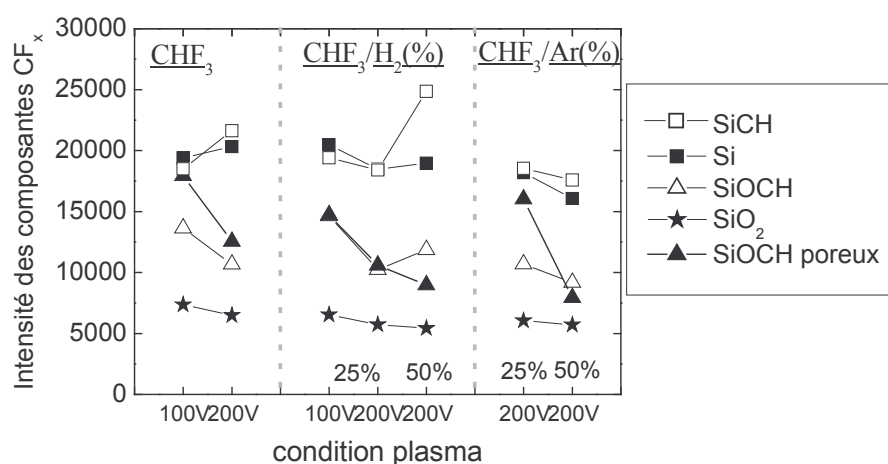


figure 8 : Evolution de l'intensité des composantes CF_x dans plusieurs chimies de plasma et deux conditions de tension de polarisation (100 V et 200 V) continue à 1500 W, 5 mTorr, et 40 sccm

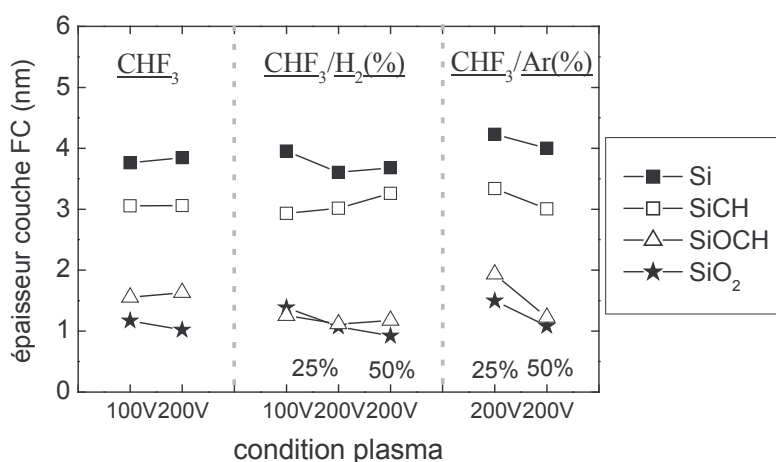


figure 9 : Epaisseur fluorocarbonée dans plusieurs chimies de plasma et deux conditions de tension de polarisation (100 V et 200 V) continue à 1500 W, 5 mTorr, et 40 sccm

Les évolutions de ces deux quantités sont globalement semblables. En particulier, pour Si et SiO₂, les évolutions de I_{CF_x} et e_{FC} sont en accord. Quelques différences sont observées pour les matériaux SiOCH et SiCH, en plasma de CHF₃ notamment, ou pour SiCH en plasma de CHF₃/H₂ (75%-25%). Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que l'intensité des composantes CF_x reflète non seulement l'épaisseur de la couche fluorocarbonée, mais traduit également la composition de la couche fluorocarbonée. En effet, des couches fluorocarbonées peuvent être de même épaisseur, mais présenter des rapports F/C différents selon le plasma. En comparant les rapports F/C et les intensités I_{CF_x} sur des dépôts fluorocarbonés épais (>100 nm) obtenus à tension de polarisation nulle dans différentes chimies de plasma, nous constatons que l'intensité des composantes CF_x augmente lorsque le rapport F/C augmente. Ainsi, l'augmentation des composantes CF_x peut être due à l'augmentation de l'épaisseur fluorocarbonée, à l'augmentation du rapport F/C de la couche, ou à l'augmentation simultanée de l'épaisseur fluorocarbonée et du rapport F/C de la couche.

Cependant, puisque les épaisseurs de couche fluorocarbonée ne sont pas calculées pour le matériau SiOCH poreux car son modèle de surface n'est pas un simple modèle bi-couche comme pour les autres matériaux, l'intensité des composantes CF_x sera utilisée pour quantifier la présence de fluorocarbène à la surface de ce matériau. Nous comparerons alors l'intensité des composantes CF_x pour tous les matériaux.

A. 3. Composition de la couche fluorocarbonée

A.3.a. Calcul du rapport F/C

La stœchiométrie de la couche fluorocarbonée peut être estimée par le rapport fluor / carbone. Ce calcul simple repose sur le dénombrement des atomes de fluor et de carbone contribuant à cette couche. Pour le silicium, et l'oxyde de silicium, le carbone provient uniquement de la couche fluorocarbonée, le pic C 1s présente les composantes CF₃, CF₂, CF, CCF, et CC. Le rapport F/C s'écrit alors :

$$\frac{F}{C} = \frac{3 \times CF_3 + 2 \times CF_2 + CF}{C_{total}} \quad (42)$$

Pour les matériaux SiOCH dense et poreux, et SiCH, le carbone est non seulement présent dans la couche fluorocarbonée mais également dans la couche d'interaction, sans oublier la matrice même des matériaux initiaux. La décomposition du pic C 1s présente alors les composantes CF₃, CF₂, CF, CCF, CC, CSi. Cependant, les pics CC et CSi n'ont pu être différenciés du fait de leur position proche en énergie. Un seul pic attribué majoritairement à la liaison C-Si est considéré. Aussi, le rapport F/C de ces matériaux s'écrit :

$$\frac{F}{C} = \frac{3 \times CF_3 + 2 \times CF_2 + CF}{C_{total} - CSi} \quad (43)$$

A.3.b. Calcul de la proportion de fluor dans la couche fluorocarbonée par rapport au fluor total

Le calcul de la proportion de fluor dans la couche fluorocarbonée, par rapport au fluor total issu de la couche FC et de la couche d'interaction, fournit des informations sur l'épaisseur fluorocarbonée et sur sa composition. Ainsi, ce calcul permet d'évaluer l'épaisseur fluorocarbonée par rapport à l'épaisseur totale si la composition des couches FC est identique [Eon04], ou d'évaluer la différence de concentration en fluor des couches FC et intermédiaire, si les épaisseurs sont constantes. Lorsque l'épaisseur et la composition de la couche FC varient, ce rapport est difficilement interprétable. Le pic photoélectronique du fluor F 1s comporte une contribution de la couche d'interaction (F-Si) et une contribution de la couche fluorocarbonée (F-C). Cependant, la décomposition en deux pics est difficile car ces deux pics sont proches en énergie. Aussi, le pic C 1s comprenant des contributions CF_x est utilisé pour estimer la proportion de fluorocarbure dans la couche totale. Le calcul est présenté ci-dessous :

Dans le pic photoélectronique C 1s, l'intensité équivalente des contributions fluorées de la couche fluorocarbonée peut s'écrire de deux façons :

$$I_{F(C1s)}^{FC} = 3 \times I_{CF_3} + 2 \times I_{CF_2} + I_{CF} \quad (44)$$

$$I_{F(C1s)}^{FC} = K \cdot f_C \cdot T_C \cdot n_F^{FC} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_C}\right) \right] \quad (45)$$

L'équation (44) représente l'intensité équivalente en fluor. L'équation (45) dépend de la densité en fluor de la couche fluorocarbonée n_F^{FC} , de l'épaisseur fluorocarbonée e_{FC} , du libre parcours moyen des électrons contribuant au pic C 1s λ_C , du facteur de sensibilité f_C et de transmission T_C liés au carbone, et K une constante liée à l'appareillage.

Dans le pic photoélectronique F 1s, l'intensité de la contribution de la couche fluorocarbonée s'écrit :

$$I_{F(F1s)}^{FC} = K \cdot f_F \cdot T_F \cdot n_F^{FC} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_F}\right) \right] \quad (46)$$

Cette équation dépend du libre parcours moyen des électrons contribuant au pic F 1s λ_F , des facteurs de sensibilité f_F et de transmission T_F liés au fluor.

Le rapport de ces deux équations conduit à :

$$\frac{I_{F(C1s)}^{FC}}{I_{F(F1s)}^{FC}} = \frac{f_C \cdot T_C \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_C}\right) \right]}{f_F \cdot T_F \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_F}\right) \right]} = A(e_{FC}) \quad (47)$$

Dans cette équation, les facteurs de sensibilité, de transmission, et les libres parcours moyens sont connus : $f_C = 0,34$, $f_F = 1$, $T_C = 32$, $T_F = 54$ [Eon04], $\lambda_C = 2,8\text{nm}$, $\lambda_F = 2\text{nm}$. Le rapport $A(e_{FC})$ ne dépend plus que de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. Pour $e_{FC} = 0\text{nm}$,

$A_0 = f_C T_C \lambda_F / f_F T_F \lambda_C = 0,144$. Pour $e_{FC} \rightarrow \infty$, $A_\infty = 0,201$. Pour les différents plasmas et matériaux, nous avons calculé l'intensité du fluor provenant de la couche fluorocarbonée :

$$I_{F(F1s)}^{FC} = \frac{I_{F(C1s)}^{FC}}{A(e_{FC})} \quad (48)$$

en calculant $I_{F(C1s)}^{FC}$ par l'équation (44), et $A(e_{FC})$ avec les épaisseurs fluorocarbonées calculées précédemment (cf. équation (41)). En divisant l'équation (48) par l'intensité totale du pic F 1s, I_F , il vient :

$$\frac{I_{F(F1s)}^{FC}}{I_F} = \frac{I_{F(C1s)}^{FC}}{A(e_{FC})} \frac{1}{I_F} \quad (49)$$

Ce rapport estime la proportion de fluor de la couche fluorocarbonée par rapport au fluor de la couche totale. Ainsi, un rapport proche de 1 équivaut soit à une couche fluorocarbonée infinie, soit à une couche FC très épaisse par rapport à la couche intermédiaire. Un rapport égal à zéro correspond à l'absence de couche FC. Entre ces deux extrêmes, la variation du rapport avec l'épaisseur FC est monotone. Cependant, si le rapport F/C des couches FC varie beaucoup d'une condition à une autre, ce rapport n'estime plus seulement l'épaisseur FC, mais également les variations de composition de la couche fluorocarbonée. Aussi, il faut être prudent quant à l'utilisation de ce rapport.

I. B. Epaisseur modifiée pendant la gravure

Dans cette partie, nous présentons les résultats concernant les épaisseurs totales et fluorocarbonées obtenues sur les matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH après gravure en plasma de CHF₃, CHF₃/H₂, et CHF₃/Ar avec une polarisation continue d'abord, puis en polarisation pulsée.

B. 1. Polarisation continue

Les épaisseurs de couche totale modifiée au-dessus du matériau initial (couche d'interaction + couche FC), ainsi que les épaisseurs de la couche fluorocarbonée (couche FC) sont calculées après gravure à 1500 W, 5 mTorr, en plasma de CHF₃, CHF₃/H₂ (75%-25%) et (50%-50%), CHF₃/Ar (75%-25%) et (50%-50%), pour des polarisations continues de 100 V ou 200 V. Les figure 10 et figure 11 présentent l'évolution des épaisseurs totale et fluorocarbonée en fonction de la tension de polarisation. La figure 12 présente les épaisseurs en fonction uniquement du pourcentage d'argon ou d'hydrogène. Pour SiO₂, une seule épaisseur est calculée et présentée sur tous les graphes. Nous rappelons que la surface de SiO₂ présente une couche unique d'interaction contenant des espèces fluorocarbonées. A ces tensions, son épaisseur est faible, SiO₂ étant en régime de pulvérisation réactive.

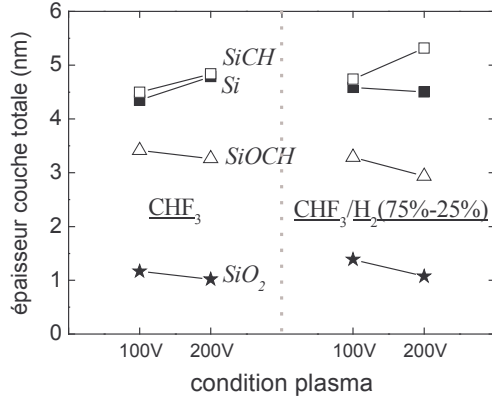


figure 10 : Influence de la tension de polarisation continue sur l'épaisseur de la couche totale modifiée en plasma de CHF_3 pur ou additionné de 25% d'hydrogène, 1500 W, 5 mTorr

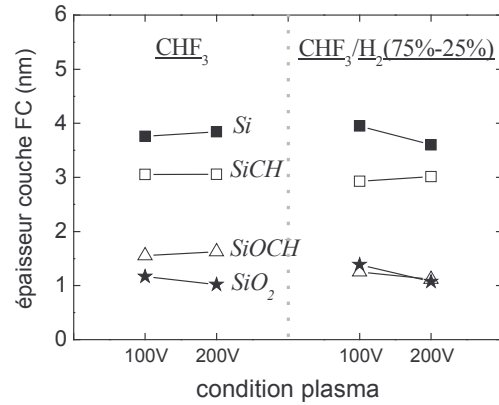


figure 11 : Influence de la tension de polarisation continue sur l'épaisseur de la couche fluorocarbonée en plasma de CHF_3 pur ou additionné de 25% d'hydrogène, 1500 W, 5 mTorr

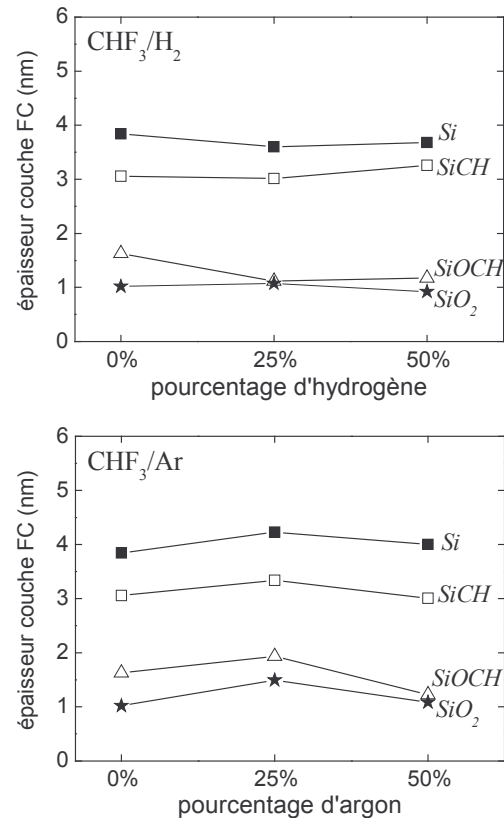
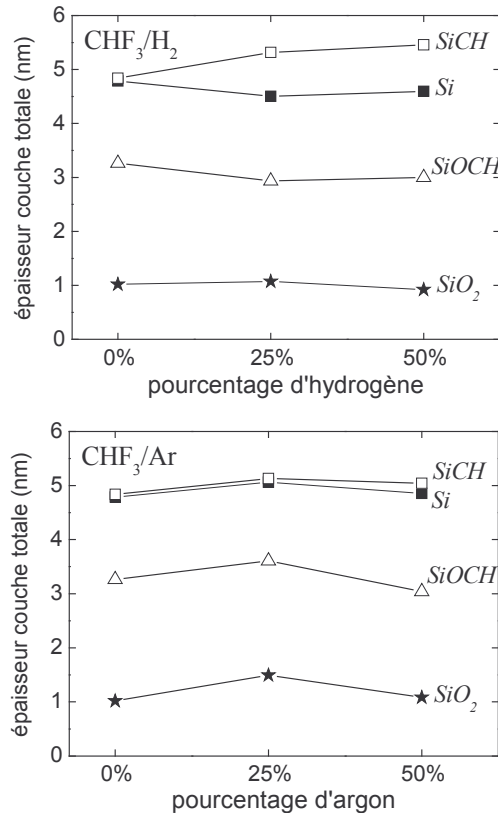


figure 12 : Influence de l'addition d'argon et d'hydrogène sur les épaisseurs des couches totale (colonne gauche) et fluorocarbonée (colonne droite) en polarisation continue à 200 V, 1500 W, 5 mTorr

L'épaisseur totale est très différente d'un matériau à l'autre. En effet, l'oxyde de silicium présente une épaisseur faible, autour de 1 nm. Pour SiOCH dense, l'épaisseur s'élève à environ 3 nm. Enfin, pour Si et SiCH, elle atteint 5 nm. Augmenter la tension de polarisation tend globalement à diminuer l'épaisseur totale sur les différents matériaux, excepté sur SiCH. En $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ (75%-25%), Eon [Eon06] observe également une augmentation de l'épaisseur totale sur SiCH avec la tension de polarisation et une épaisseur constante pour SiOCH. Par ailleurs, il observe

dans ce même plasma une couche totale plus épaisse sur SiOCH que sur SiCH. Ce résultat est surprenant puisque la sélectivité de gravure entre SiOCH et SiCH est supérieure à 1. Cependant, cet auteur trouve que l'épaisseur du film fluorocarboné, seul, est plus épaisse sur SiCH. Ainsi, l'épaisseur totale n'est pas le paramètre clef limitant la gravure ; c'est l'épaisseur fluorocarbonée qui limite la diffusion des espèces et l'impact des ions, et ralentit ainsi la gravure. Voyons donc l'évolution de l'épaisseur fluorocarbonée sur les différents matériaux.

L'épaisseur fluorocarbonée semble suivre, dans notre cas, les évolutions de l'épaisseur totale. Ainsi, les variations d'épaisseur totale se traduisent par des variations de l'épaisseur fluorocarbonée. L'épaisseur de la couche d'interaction varie donc peu avec le plasma. L'épaisseur fluorocarbonée est similaire pour SiOCH dense et SiO₂, autour de 1 nm. Ainsi, la surface de SiOCH se présente sous la forme de 2 nm de couche d'interaction et de 1, voire 2 nm selon le plasma de couche fluorocarbonée. Le silicium présente une couche fluorocarbonée légèrement plus épaisse (~ 4 nm) que SiCH. Ainsi, la couche d'interaction pour Si ne dépasse pas 1 nm. Le modèle de surface pour SiCH se schématise en 2 nm de couche d'interaction et 3 nm de couche FC. Ces épaisseurs sont résumées sur la figure 13. Les interfaces entre les différentes couches ne sont pas aussi abruptes que le montre le schéma. Par ailleurs, puisque les différentes épaisseurs varient peu avec le mélange, ce schéma de surface est valide pour toutes les chimies de plasma étudiées, CHF₃ pur, additionné d'argon, ou d'hydrogène.

Les matériaux contenant de l'oxygène, SiO₂ et SiOCH, présentent donc une épaisseur de couche fluorocarbonée inférieure à celle présente sur Si et SiCH. En effet, la présence d'oxygène dans la matrice des matériaux permet d'éliminer le carbone apporté par les espèces du plasma. Augmenter la tension de polarisation de 100 V à 200 V tend à diminuer sensiblement l'épaisseur fluorocarbonée. Ceci peut en partie s'expliquer du fait de la plus grande énergie des ions à 200 V, favorisant la pulvérisation du film fluorocarboné. Pour un matériau donné, l'addition d'hydrogène dans le mélange a une influence mineure sur ces épaisseurs (cf. figure 12). Ceci peut sembler surprenant puisque l'ajout d'hydrogène dans le plasma favorise la création de HF, limitant ainsi la quantité de fluor utile à la gravure, le plasma est alors plus polymérisant. De même, par ajout d'argon, les épaisseurs fluorocarbonées varient peu. Aussi, puisque les épaisseurs fluorocarbonées varient peu par ajout d'argon ou d'hydrogène, alors que la chimie du plasma est modifiée, nous pouvons supposer que la composition (rapport F/C) de cette couche fluorocarbonée varie.

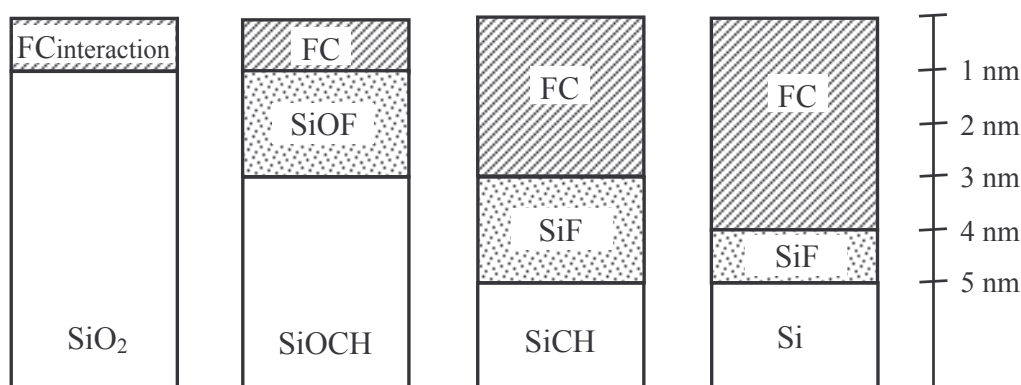


figure 13 : Schéma du modèle de surface de SiO₂, SiOCH dense, SiCH, et Si, pendant leur gravure en plasma de CHF₃ pur ou additionné d'Ar ou H₂ et en polarisation continue

Nous pouvons noter que l'intensité des composantes CF_x est une indication de la quantité de fluorocarbène à la surface. Ces intensités (cf. A.2.c. figure 8) sont plus importantes sur SiCH et Si, confirmant l'épaisseur fluorocarbonée plus élevée sur ces matériaux comparé à SiO_2 et SiOCH. Toutefois, en polarisation continue, puisque les épaisseurs fluorocarbonées varient peu pour un matériau donné, des variations de l'intensité I_{CF_x} traduisent probablement des variations de composition de la couche fluorocarbonée.

B. 2. Polarisation pulsée

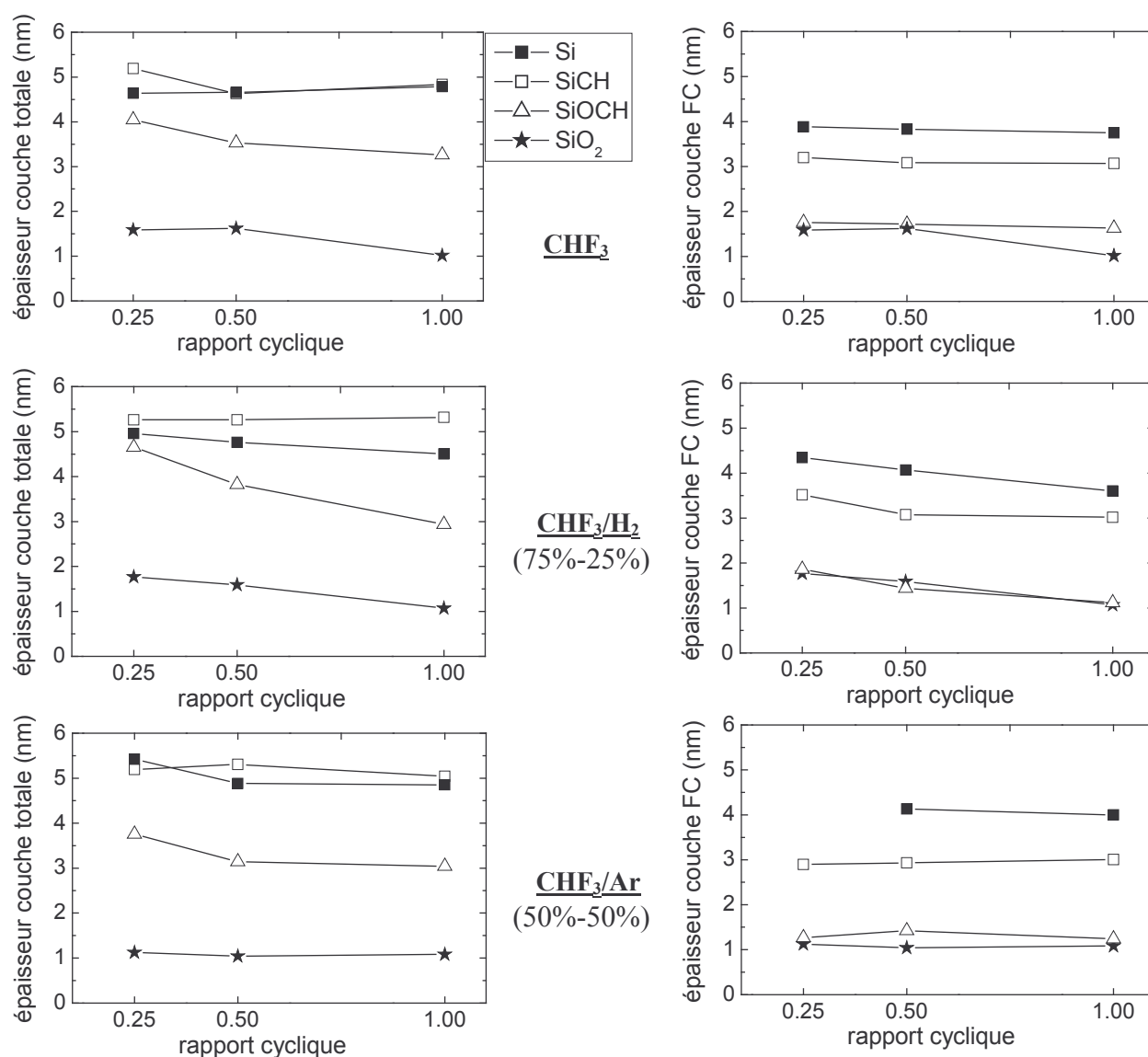


figure 14 : Effet de la polarisation pulsée à 200 V sur l'évolution des épaisseurs totales (colonne gauche) et fluorocarbonée (colonne droite) selon les matériaux et selon les plasmas à 1500 W, 5 mTorr. Un rapport cyclique de 1 équivaut à une polarisation continue.

Les épaisseurs totale et fluorocarbonée obtenues après gravure en polarisation pulsée à différents rapports cycliques sont présentées sur la figure 14. Étonnamment, la diminution du rapport cyclique n'entraîne pas une augmentation notable de l'épaisseur de ces couches, alors que 50% et 75% du temps, respectivement pour les rapports cycliques de 0,50 et 0,25 est consacré au dépôt. En effet, en plasma de CHF_3 et CHF_3/Ar (50%-50%), l'épaisseur fluorocarbonée est globalement inchangée en polarisation pulsée. En plasma de CHF_3/H_2 (75%-25%), l'épaisseur fluorocarbonée sur tous les matériaux augmente en diminuant le rapport cyclique.

Si et SiCH associent des vitesses de gravure comparables, inférieures à celles de SiO_2 et SiOCH, et des épaisseurs totales ou fluorocarbonées du même ordre de grandeur, supérieures à celles sur SiO_2 et SiOCH. Ainsi, les épaisseurs FC supérieures sur Si et SiCH sont cohérentes avec les vitesses de gravure plus faibles, comparé à SiOCH et SiO_2 . L'épaisseur du film fluorocarboné contrôle en partie les vitesses de gravure de ces matériaux. En polarisation pulsée, comme en polarisation continue, les épaisseurs fluorocarbonées sont identiques sur SiOCH et SiO_2 .

En définitive, sur les matériaux Si, SiCH, SiOCH, et SiO_2 , les épaisseurs totale et fluorocarbonée sont peu influencées par la diminution du rapport cyclique en plasma de CHF_3 et CHF_3/Ar . En plasma de CHF_3/H_2 , l'épaisseur fluorocarbonée augmente sensiblement sur ces matériaux en diminuant le rapport cyclique. La diminution du rapport cyclique a donc peu d'influence sur les épaisseurs du film fluorocarboné, voyons maintenant son influence sur la composition de ce film en polarisation continue tout d'abord puis en polarisation pulsée.

I. C. Composition de la couche fluorocarbonée

C. 1. Rapport F/C de la couche fluorocarbonée

Bien que le fluor présente un gradient de concentration à travers la couche fluorocarbonée, la composition de la couche FC peut être estimée à partir de son rapport fluor/carbone. La figure 15 présente le rapport F/C des matériaux selon la tension de polarisation continue. En CHF_3 et CHF_3/H_2 , augmenter la tension de polarisation, et ainsi l'énergie des ions, entraîne une diminution du rapport F/C. Tous les matériaux disposent alors d'une couche fluorocarbonée moins fluorée. D'autres auteurs [Vender92] [Rueger97] [Oehrlein92] observent également qu'augmenter l'énergie des ions favorise la croissance d'une couche fluorocarbonée moins fluorée. Ces auteurs expliquent que les ions énergétiques favorisent la diffusion de fluor vers l'interface du matériau, le fluor est consommé pour la gravure du matériau, la couche fluorocarbonée est appauvrie en fluor. De plus, sous l'impact d'ions énergétiques, une pulvérisation préférentielle du fluor peut également se produire.

L'addition d'hydrogène ou d'argon au plasma de CHF_3 , à une tension de polarisation continue donnée, favorise le développement d'une couche moins fluorée (cf. figure 16). Et plus l'addition de H_2 ou Ar est importante, plus la couche fluorocarbonée est pauvre en fluor. L'addition d'hydrogène à CHF_3 entraîne une diminution de la densité en fluor dans le plasma. En effet, en plus de la dilution de CHF_3 , la forte concentration en hydrogène favorise les réactions avec le fluor pour former HF [Kirmse94]. Moins de fluor est alors disponible pour la couche fluorocarbonée. En plasma de CHF_3 pur ou additionné de 50% d'argon, la quantité de fluor dans la phase plasma est similaire (cf. chapitre 3 figure 40). Le faible rapport F/C de la couche fluorocarbonée observé sur tous les

matériaux en plasma de CHF_3/Ar ne s'explique donc pas par la concentration en fluor dans le plasma.

La composition de la couche fluorocarbonée diffère d'un matériau à l'autre. Globalement, les matériaux contenant de l'oxygène, SiOCH et SiO_2 , présentent des rapports F/C supérieurs à ceux de Si et SiCH . La présence d'oxygène dans le matériau favorise la consommation du carbone de la couche fluorocarbonée. Notons également que SiOCH poreux se distingue des autres matériaux par des rapports F/C très supérieurs.

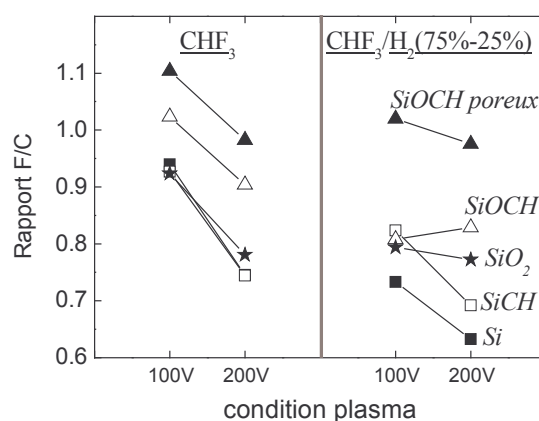


figure 15 : Evolution du rapport F/C du film fluorocarboné en polarisation continue à 100 V ou 200 V dans différents plasmas à 1500 W, 5 mTorr, 40 sccm

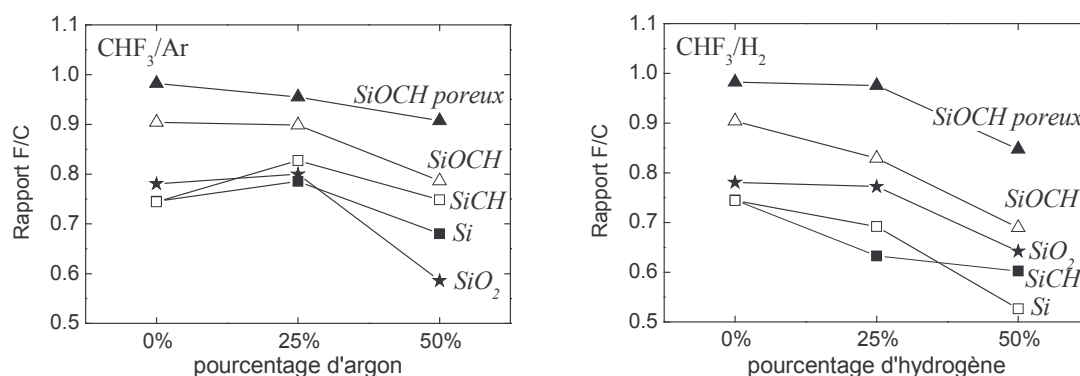


figure 16 : Influence du pourcentage d'argon et d'hydrogène, en plasma de mélange avec CHF_3 , sur l'évolution du rapport F/C du film fluorocarboné en polarisation continue à 200 V 1500 W, 5 mTorr, 40 sccm

En polarisation pulsée, alors que l'épaisseur totale sur les matériaux ne varie pas avec le rapport cyclique, le rapport F/C augmente lorsque le rapport cyclique diminue (cf. figure 17). Cette observation corrobore l'effet de la tension de polarisation en mode continu. En effet, une diminution de l'énergie des ions en polarisation continue enrichit le film fluorocarboné en fluor. En polarisation pulsée, diminuer le rapport cyclique peut être assimilé à une diminution de l'énergie moyenne des ions. Un film plus fluoré est alors obtenu.

La composition d'un film fluorocarboné épais, obtenu à tension de polarisation nulle dans les trois chimies de plasma étudiées, est également indiquée sur la figure 17 ($\text{rc}=0$). Comme pour la couche fluorocarbonée sur les différents matériaux en condition de gravure, l'addition d'argon ou

d'hydrogène dans le plasma favorise la croissance d'un film fluorocarboné pauvre en fluor. La chimie du plasma influence la composition du film fluorocarboné.

Les films fluorocarbonés obtenus sur SiOCH poreux sont plus fluorés que ceux obtenus sur les autres matériaux. Aussi, le film FC après gravure de SiOCH poreux semble s'approcher, en terme de composition, du film épais obtenu à polarisation nulle. Le rapport F/C étant élevé quel que soit le plasma, la gravure du matériau poreux ne peut pas être comparée directement à celle de SiO₂, SiCH, Si, présentant des rapports F/C toujours inférieurs.

Pour Si, SiCH, SiO₂, et SiOCH, le rapport cyclique influence les rapports F/C des couches fluorocarbonées. En diminuant le rapport cyclique, le film fluorocarboné est plus riche en fluor. Aussi, la composition du film fluorocarboné devra être prise en compte pour interpréter les vitesses de gravure obtenues en polarisation pulsée. En effet, plus le film fluorocarboné est riche en fluor, plus le matériau se grave rapidement. Bien sûr, il ne faut pas oublier l'épaisseur de cette couche fluorocarbonée, qui joue également un rôle important. Cependant, les épaisseurs évoluent peu en CHF₃ et CHF₃/Ar. Ainsi, dans ces plasmas, la composition du film FC dominerait le mécanisme de gravure. En CHF₃/H₂, composition et épaisseur de la couche fluorocarbonée conditionnent la vitesse de gravure.

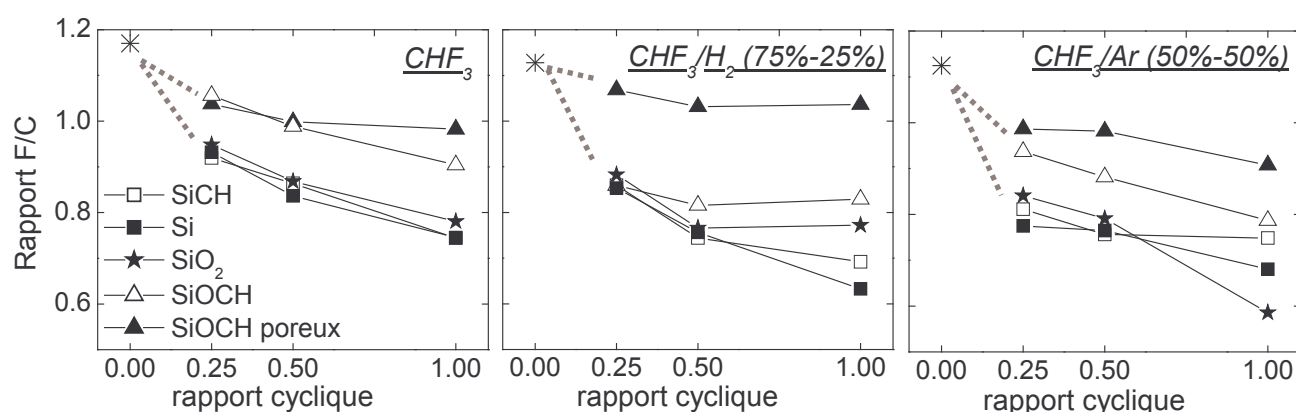


figure 17 : Evolution du rapport F/C du film fluorocarboné en fonction du rapport cyclique de la tension de polarisation de 200 V, en plasma de CHF₃, CHF₃/H₂, et CHF₃/Ar à 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr. Comparaison avec le rapport F/C pour un dépôt fluorocarboné épais obtenu dans ces mêmes plasmas à 0V (étoile).

En conclusion, le rapport F/C de la couche fluorocarbonée sur SiOCH poreux est d'une part quasiment constant lorsque le rapport cyclique varie, et d'autre part toujours supérieur au rapport F/C des autres matériaux. En revanche, pour Si, SiCH, SiO₂, et SiOCH, le rapport F/C de la couche fluorocarbonée augmente lorsque le rapport cyclique diminue.

C. 2. Proportion de fluor dans la couche FC par rapport au fluor total et intensité des composantes CF_x

La proportion de fluor dans la couche fluorocarbonée par rapport au fluor présent dans la couche totale modifiée, notée I_F^{FC}/I_F , estime en première approximation la proportion de l'épaisseur fluorocarbonée dans l'épaisseur totale. Plus ce rapport approche 1, plus la couche

fluorocarbonée est épaisse par rapport à l'épaisseur totale modifiée. Un rapport tendant vers zéro traduit la présence d'une couche FC d'épaisseur faible comparée à l'épaisseur totale de la couche modifiée. La figure 18 présente ce calcul pour Si, SiCH, SiOCH, et SiO₂ dans différentes chimies de plasma en polarisation continue et pulsée.

L'intensité des composantes CF_x permet également a priori d'estimer l'épaisseur fluorocarbonée. La figure 19 présente cette intensité pour les différents matériaux.

Ces deux grandeurs donnent donc a priori une estimation des variations de l'épaisseur fluorocarbonée. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, ces calculs I_F^{FC}/I_F et I_{CF_x} dépendent non seulement de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée, mais également de la composition de cette couche fluorocarbonée. Or, lorsque la tension de polarisation est pulsée, la composition de la couche fluorocarbonée varie fortement. Aussi ces quantités sont à comparées à l'épaisseur fluorocarbonée, aussi bien qu'à la composition de cette couche FC.

Le rapport I_F^{FC}/I_F et l'intensité I_{CF_x} , similaires pour Si et SiCH, sont supérieurs à ceux de SiOCH et SiO₂. Ces valeurs confirment la présence d'une couche fluorocarbonée plus épaisse sur les matériaux ne contenant pas d'oxygène. En plasma de CHF₃ et CHF₃/Ar, les épaisseurs fluorocarbonées sont sensiblement constantes par diminution du rapport cyclique (cf. B. 2.figure 14). Aussi, les variations du rapport I_F^{FC}/I_F et de l'intensité I_{CF_x} traduit une augmentation de la concentration en fluor de la couche FC, en accord avec les rapports F/C calculés précédemment (cf. C. 1.figure 17). En plasma de CHF₃/H₂, le rapport I_F^{FC}/I_F et l'intensité I_{CF_x} augmentent quasiment de la même façon pour tous les matériaux en diminuant le rapport cyclique. Ceci traduit d'une part l'augmentation des épaisseurs fluorocarbonées et d'autre part l'augmentation du rapport F/C de cette couche lorsque le rapport cyclique diminue.

En définitive, le rapport I_F^{FC}/I_F et l'intensité I_{CF_x} résument l'effet de la polarisation pulsée sur la gravure des matériaux Si, SiCH, SiOCH, SiO₂. Les films fluorocarbonés sont plus fluorés en diminuant le rapport cyclique. Leur épaisseur est quasiment constante en plasma de CHF₃ et CHF₃/Ar, tandis qu'elle augmente en CHF₃/H₂ en diminuant le rapport cyclique.

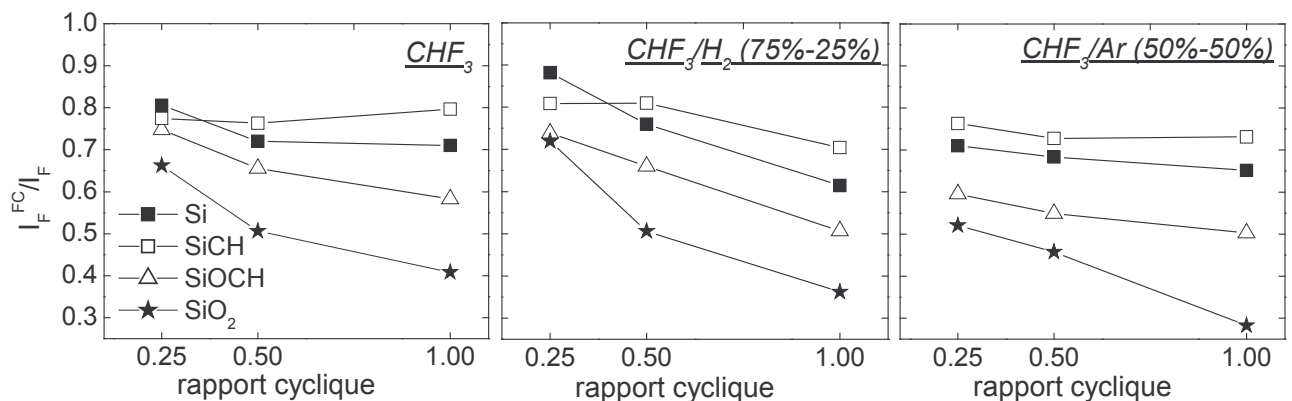


figure 18 : Evolution de la proportion de fluor dans la couche fluorocarbonée par rapport au fluor total en plasma de CHF₃, CHF₃/H₂, et CHF₃/Ar à 1500 W, 5 mTorr, avec une polarisation pulsée de 200 V

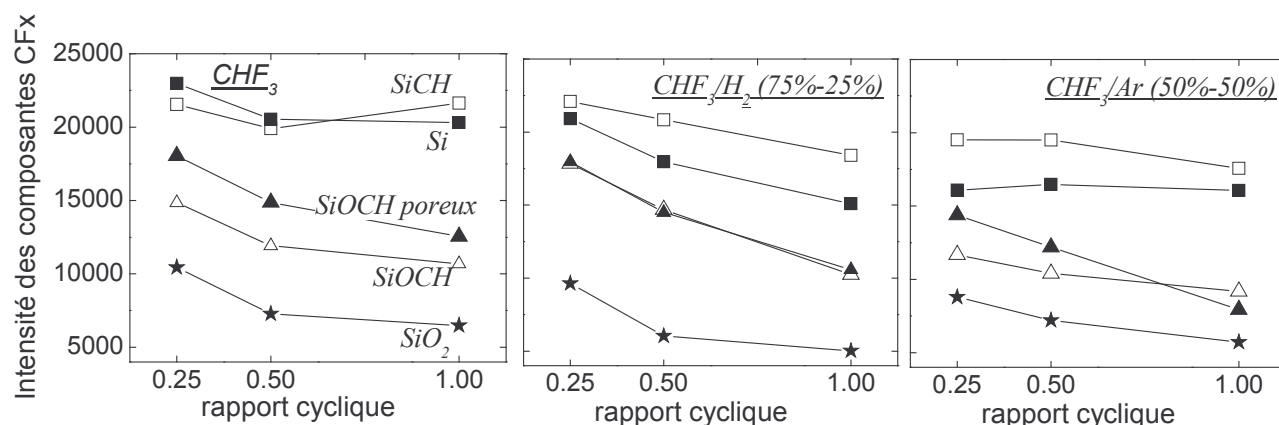


figure 19 : Evolution de l'intensité des composantes CF_x pour les matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, SiOCH poreux en plasma de CHF₃, CHF₃/H₂, CHF₃/Ar 40sccm, 1500 W, 5 mTorr avec une polarisation pulsée de 200 V

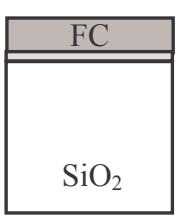
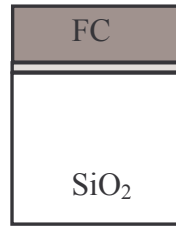
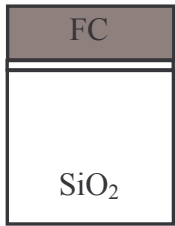



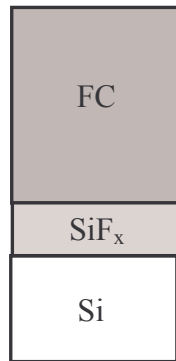
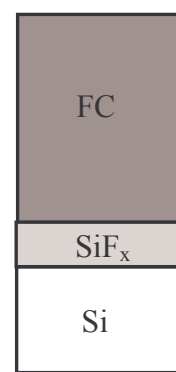


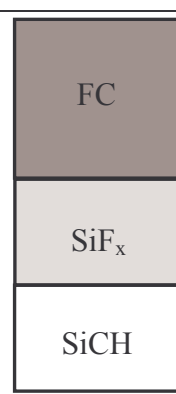

I. D. Modèle de surface pour les matériaux Si, SiCH, SiO₂, et SiOCH après gravure en plasma de CHF₃ pur, ou additionné d'argon ou d'hydrogène avec une polarisation pulsée

En résumé, les modèles de surface obtenues en polarisation continue sont valides en polarisation pulsée. SiO₂ présente en surface une couche d'interaction fluorocarbonée mince, environ 1 nm. Si présente une couche fluorocarbonée épaisse, environ 4 nm. L'interface entre le silicium et la couche fluorocarbonée, de type SiF_x, est fine, environ 1 nm. La surface du matériau SiCH est similaire à celle de Si : une couche fluorocarbonée épaisse est présente. Cependant, la couche d'interaction SiF_x est plus épaisse que sur le silicium, environ 2 nm. Pour SiOCH, la couche FC est de l'ordre de 1 nm, et la couche d'interaction mesure environ 2 nm. Ces résultats sont résumés sur le tableau 2.

Pulser la tension de polarisation, et donc l'énergie des ions, n'entraîne pas une augmentation notable des épaisseurs de couche fluorocarbonée sur les différents matériaux pour les rapports cycliques de 0,50 et 0,25. Cependant, la composition du film fluorocarboné varie lorsque le rapport cyclique est modifié. En effet, le film FC devient plus fluoré en diminuant le rapport cyclique, et ce pour tous les matériaux. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en l'absence de bombardement ionique, les espèces polymérisantes CF_x déposées en surface ne sont pas fragmentées en CF_{x-1} et F. Le film FC, plus riche en fluor, est donc plus "facile" à graver pendant les phases ON du pulse. Ainsi, en moyenne, l'épaisseur du film fluorocarboné reste constante, lorsque le rapport cyclique diminue.

En polarisation continue, Standaert et al. [Sandaert04] observent que l'épaisseur fluorocarbonée sur les matériaux Si, SiO₂, Si₃N₄, SiCH est constante lorsque l'énergie des ions augmente en plasma de CHF₃, et C₄F₈. Par contre, ils trouvent que l'augmentation de l'énergie des ions entraîne une diminution du rapport F/C de la couche fluorocarbonée. Ces résultats, obtenus en polarisation continue, semble corroborer nos résultats en polarisation pulsée. En effet, pendant les phases OFF du pulse, les ions faiblement énergétiques favoriseraient la croissance d'une couche FC plus fluorée.

tableau 2 : Représentation schématique des surfaces des matériaux Si, SiCH, SiOCH, SiO₂ après gravure en plasma fluorocarboné à base de CHF₃ en polarisation continue et pulsée Un gradient de couleur est utilisé pour signaler la variation du rapport F/C de la couche fluorocarbonée d'un rapport cyclique à un autre. Plus la couleur est foncée, plus la couche fluorocarbonée est riche en fluor.

Continu rc=1	rc=0,50	rc=0,25	Evolution en diminuant le rapport cyclique
			<p>CHF₃</p> <ul style="list-style-type: none"> épaisseur FC augmente de 1 à 1,6nm (rc=0,5) puis constante à 1,6nm pour rc=0,25 + de fluor dans couche FC lorsque rc diminue <p>CHF₃/H₂ : idem CHF₃</p> <p>CHF₃/Ar</p> <ul style="list-style-type: none"> épaisseur FC constante, + de fluor dans la couche FC lorsque rc diminue
			<p>CHF₃</p> <ul style="list-style-type: none"> épaisseur FC ~constante 1,6nm épaisseur SiOF_x : augmentation 1,6nm à 2,2nm lorsque rc diminue + de fluor dans couche FC lorsque rc diminue <p>CHF₃/H₂</p> <ul style="list-style-type: none"> idem CHF₃ + épaisseur FC augmente de 1,1 à 1,8 nm <p>CHF₃/Ar</p> <ul style="list-style-type: none"> idem CHF₃
			<p>CHF₃</p> <ul style="list-style-type: none"> épaisseur FC ~constante 3,75nm, légère hausse épaisseur SiF_x : 1nm – légère diminution + de fluor dans couche FC lorsque rc diminue <p>CHF₃/H₂</p> <ul style="list-style-type: none"> idem CHF₃ + épaisseur FC augmente lorsque rc diminue <p>CHF₃/Ar</p> <ul style="list-style-type: none"> idem CHF₃
			<p>CHF₃</p> <ul style="list-style-type: none"> épaisseur FC constante 3nm épaisseur SiF_x : 2,2nm – légère variation + de fluor dans couche FC lorsque rc diminue <p>CHF₃/H₂</p> <ul style="list-style-type: none"> idem CHF₃ + épaisseur FC augmente légèrement lorsque rc diminue <p>CHF₃/Ar</p> <ul style="list-style-type: none"> idem CHF₃

I. E. Analyses et modèle de surface pour le matériau SiOCH poreux

Les épaisseurs de couches modifiées ne peuvent pas être calculées sur le matériau poreux, puisque son modèle de surface n'est pas simplement un empilement de couches distinctes. Toutefois, la comparaison entre l'évolution de la vitesse de gravure du matériau poreux et du matériau dense permet de suggérer des modèles de surface. De plus, l'analyse qualitative des spectres XPS fournit des informations quant au modèle de surface de SiOCH poreux après gravure : c'est l'objet de la deuxième partie de cette section. Ensuite, des analyses XPS en angulaire sont effectuées afin de mieux définir le modèle de surface du matériau poreux.

E. 1. Comparaison entre les vitesses de gravure des matériaux poreux et dense

Nous avons vu dans le chapitre 4 (cf. figure 29) que la vitesse de gravure du matériau poreux normalisée par sa porosité est supérieure à la vitesse de gravure du matériau dense. Pour comprendre cela, nous savons que la gravure des matériaux SiOCH en plasma fluorocarboné s'opère à travers un dépôt fluorocarboné. L'épaisseur de ce dépôt limite la gravure du matériau. Pour des pores de petite dimension, l'épaisseur fluorocarbonée est en moyenne supérieure au rayon r des pores. Sankaran et al. [Sankaran03] montrent que la vitesse normalisée par la porosité devrait égaler la vitesse du matériau dense lorsque le diamètre des pores est faible (2 nm). Toutefois, la vitesse normalisée est trouvée supérieure à celle du matériau dense. Aussi, ils expliquent cette différence par l'incidence d'ions sous un angle optimal favorisant la pulvérisation chimique. A l'inverse, pour des pores de rayons plus grands (10 nm), l'épaisseur fluorocarbonée est inférieure au rayon. Toutefois, le remplissage des pores ouverts implique une épaisseur fluorocarbonée effective plus grande (cf. figure 20). Dans ce cas, Sankaran [Sankaran03] et Standaert [Standaert00] montrent que la vitesse normalisée est alors inférieure à la vitesse de gravure du matériau dense. Le matériau poreux de cette étude présente une faible porosité 40%, dont le rayon des pores est estimé à 2 nm. En accord avec la littérature, ces caractéristiques favoriseraient la gravure du matériau poreux vis à vis du matériau dense.

De plus, l'énergie des ions peut influencer différemment la gravure des matériaux poreux et dense. Si le remplissage des pores par des espèces fluorocarbonées est en partie contrôlé par l'énergie des ions [Standaert00] [Hua05], on peut supposer que les pores soient peu remplis en condition d'ions énergétiques. En effet, à fort bombardement ionique, la quantité d'espèces fluorocarbonées est faible, elle ne remplirait pas totalement les pores ouverts en surface de SiOCH poreux. A l'inverse, des ions faiblement énergétiques favoriseraient ou n'empêcheraient pas le dépôt d'espèces fluorocarbonées, qui rempliraient alors les pores. Une représentation schématique de ce modèle de surface est donnée par Standaert et al. [Standaert00] et présentée sur la figure 21 pour un matériau de type SiO₂ poreux (porosité : 30%, rayon des pores : 2 nm) après gravure en plasma de CHF₃ à faible et forte énergie des ions. Un modèle de surface pour SiOCH poreux est proposé par Hua [Hua05] et Possémé [Possémé04] dans lequel les pores du matériau se remplissent d'espèces CF_x sur une certaine épaisseur. Cette couche modifiée est une compétition entre sa formation par la dégradation induite par le plasma (dégradation physique par les ions et dégradation chimique par la diffusion d'espèces réactives dans les pores), et sa gravure.

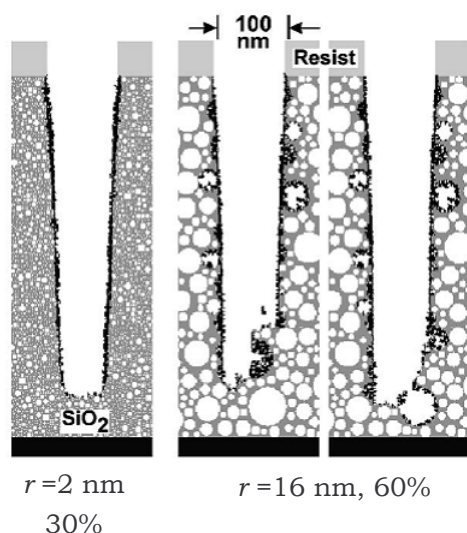


figure 20 : Profils de gravure de SiO_2 poreux . En noir, est représenté le dépôt fluorocarboné. L'épaisseur effective fluorocarbonée est supérieure pour les pores les plus grands. [Sankaran03]

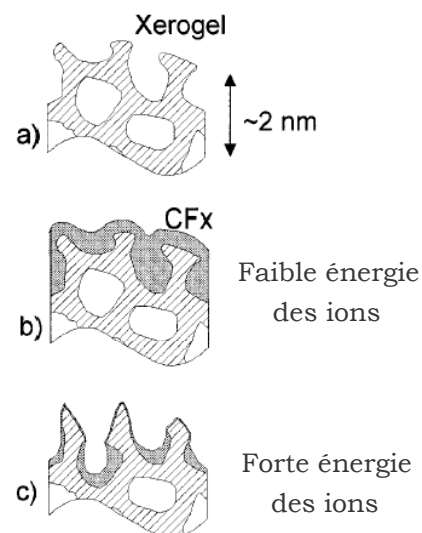


figure 21 : Modèle de surface suggéré par Standaert [Standaert00] pour un matériau poreux (xérogel) dont le rayon est de 2 nm, la porosité de 30% après gravure en plasma CHF_3 . A fort bombardement ionique, les espèces fluorocarbonées sont en moindre quantité.

Par ailleurs, la chimie du plasma intervient également dans le mécanisme de gravure de ces matériaux (cf. chap. 4, figure 29). En effet, en plasma de CHF_3 pur, la vitesse de gravure du matériau poreux est favorisée par rapport au matériau dense. Par addition d'hydrogène, la vitesse normalisée du matériau poreux se rapproche de celle du matériau dense. Aussi, dans ce plasma plus polymérisant, l'épaisseur de fluorocarbène est probablement plus importante. La chimie du plasma influence l'épaisseur fluorocarbonée, et donc la vitesse de gravure du matériau poreux.

Voyons le résultat des analyses de surface par XPS.

E. 2. Etude qualitative de la surface de SiOCH poreux en fonction du plasma de gravure et de la tension de polarisation

Les pics photoélectroniques donnent des indications qualitatives sur l'évolution de la surface du matériau poreux. La figure 22 présente le pic C 1s obtenu sur SiOCH poreux après gravure en CHF_3/H_2 et CHF_3/Ar à 200 V pulsé avec différents rapports cycliques. La quantité de fluorocarbène est plus importante en plasma de CHF_3/H_2 qu'en CHF_3/Ar . En effet, l'intensité totale des composantes CF_x , présentée sur la figure 23, est plus élevée dans le premier plasma, alors que la forme du pic C 1s et le rapport F/C des fluorocarbènes (cf. figure 24) varient peu. Ainsi, l'intensité des composantes CF_x traduit effectivement une quantité de fluorocarbène. La figure 23 nous indique aussi clairement que l'intensité des composantes CF_x augmente sur SiOCH poreux en diminuant le rapport cyclique, et ce quel que soit le plasma.

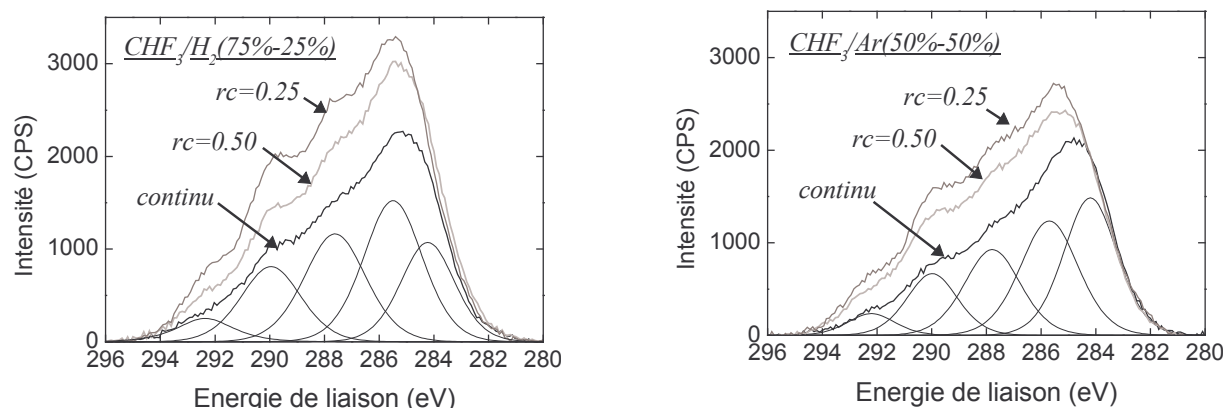


figure 22 : Pics photoélectroniques C 1s après gravure de SiOCH poreux à 200V en polarisation pulsée ou continue en plasma de CHF_3/H_2 et CHF_3/Ar à 1500W, 5mTorr

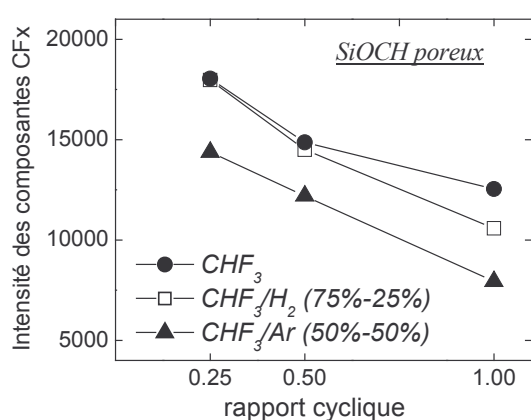


figure 23 : Evolution de l'intensité des composantes CF_x sur SiOCH poreux en fonction du rapport cyclique, dans différentes chimies de plasma à 1500 W, 5 mTorr

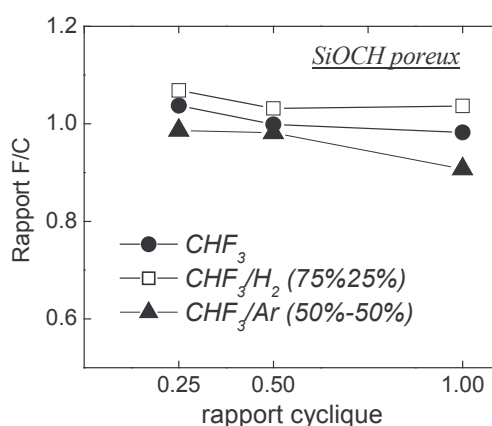


figure 24 : Evolution du rapport F/C des espèces fluorocarbonées sur SiOCH poreux en fonction du rapport cyclique, dans différentes chimies de plasma à 1500 W, 5 mTorr

Pour un plasma de CHF_3/H_2 , la figure 25 illustre l'augmentation des composantes fluorées en diminuant le rapport cyclique et la diminution des contributions de l'oxygène et du silicium. En CHF_3 pur (non montré ici), les mêmes évolutions sont observées : l'intensité du pic F 1s augmente en diminuant le rapport cyclique, l'intensité des pics O 1s et Si 2p diminue. Après gravure en plasma de CHF_3/Ar (cf. figure 26), alors que le pic F 1s augmente avec la diminution du rapport cyclique, peu de variations des composantes O 1s et Si 2p sont observées. Les variations, en fonction du rapport cyclique, des intensités des pics F 1s et Si 2p, par rapport au cas continu, sont résumées sur la figure 27. Les variations du pic O 1s, non représentées ici, sont similaires à celles du pic Si 2p.

En plasma de CHF_3/Ar , la faible diminution de la composante Si 2p lorsque le rapport cyclique diminue, alors que le pic F 1s et les composantes CF_x augmentent, semble montrer la présence d'une couche mixte contenant Si, O, CF_x en surface, plutôt qu'une couche fluorocarbonée au dessus du matériau poreux. En effet, la présence d'une couche fluorocarbonée entraînerait une forte diminution du pic Si 2p. En diminuant le rapport cyclique, des espèces CF_x seraient incorporées de plus en plus dans la matrice de SiOCH poreux, soit en saturant les pores ouverts en surface, soit en remplissant les pores fermés en volume du matériau, soit en effectuant les deux. Si

les pores ouverts en surface sont plus remplis lorsque le rapport cyclique est faible, alors la rugosité de surface doit diminuer. Les analyses AFM indiquent, en effet, que la rugosité du matériau diminue lorsque le rapport cyclique diminue. En effet, après gravure en CHF_3/Ar (50%-50%) à 1500 W et 200 V, la rugosité RMS est de 7 nm lorsque la polarisation est continue. Elle est respectivement de 5 nm et 3,5 nm pour les rapports cycliques de 0,50 et 0,25. Ces analyses montrent que les pores ouverts en surface, et peut être les pores fermés en volume, se remplissent d'espèces CF_x , le remplissage des pores de surface étant du plus en plus effectif lorsque le rapport cyclique diminue.

En CHF_3 et CHF_3/H_2 , il est probable que la conséquence de la diminution du rapport cyclique soit également un remplissage plus important des pores ouverts en surface. En effet, la rugosité RMS, mesurée par AFM, diminue par diminution du rapport cyclique. Cependant, la forte diminution de l'intensité des pics Si 2p et O 1s lorsque le rapport cyclique diminue semble indiquer une atténuation à travers une couche fluorocarbonée distincte du matériau poreux lui-même. Dans ces plasmas plus polymérisants, les espèces CF_x rempliraient non seulement les pores ouverts en surface, mais couvriraient également la surface du matériau, et éventuellement rempliraient les pores en volume du matériau.

Le modèle de surface du matériau poreux est donc difficile à établir. Des analyses XPS en angulaire sont présentées dans la partie suivante afin de tenter de mieux modéliser la surface de ce matériau pendant sa gravure.

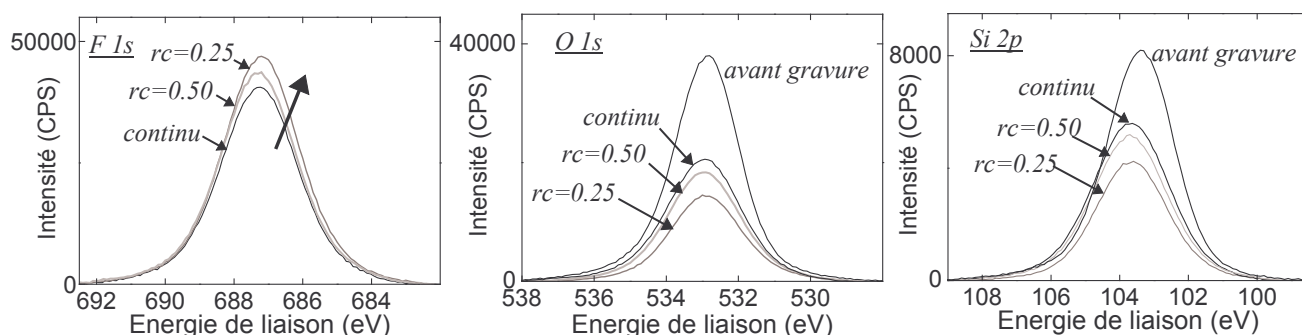


figure 25 : Pics photoélectroniques F 1s, O 1s, Si 2p après gravure de SiOCH poreux à 200V en polarisation pulsée ou continue en plasma de CHF_3/H_2 (75%-25%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

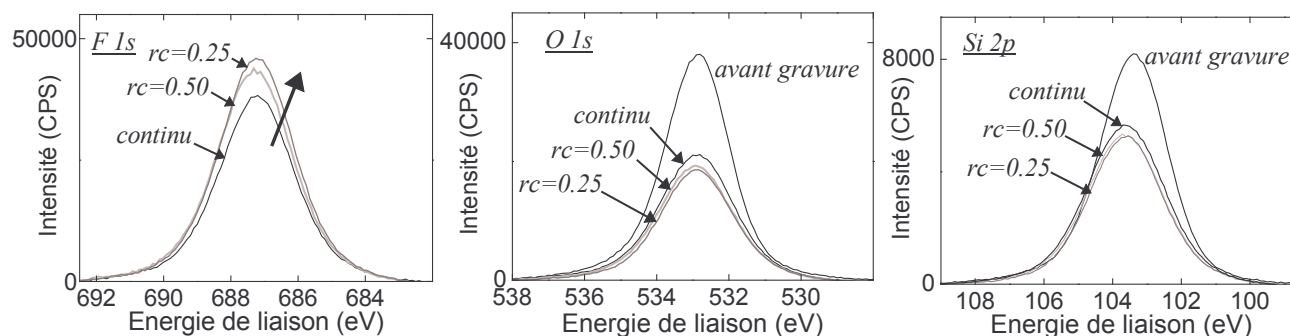


figure 26 : Pics photoélectroniques F 1s, O 1s, Si 2p après gravure de SiOCH poreux à 200V en polarisation pulsée ou continue en plasma de CHF_3/Ar (50%-50%) 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

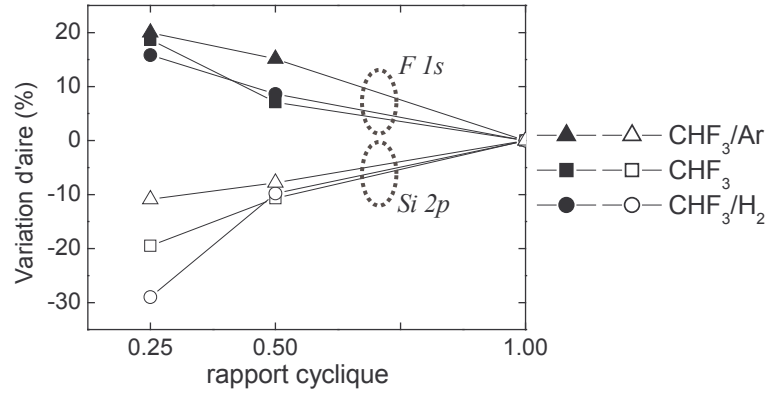


figure 27 : Pourcentage de variation des aires des pics photoélectroniques F 1s et Si 2p après gravure de SiOCH poreux en plasma de CHF₃, CHF₃/Ar (50%-50%), CHF₃/H₂ (75%-25%) 1500 W, 5 mTorr, avec une polarisation pulsée de 200 V à différents rapports cycliques.

E. 3. Analyse XPS angulaire

Afin de mieux définir le modèle de surface du matériau poreux, des analyses XPS en angulaire ont été réalisées. Ces analyses ont également été réalisées sur SiOCH dense, afin de comparer ces deux matériaux de composition similaire. Les analyses XPS en angulaire ont l'inconvénient d'être réalisées ex-situ. Exposés à l'air, les matériaux sont certainement pollués en surface par du carbone. En contre partie, sur cet appareillage, la source est monochromatique, contrairement aux analyses in-situ, la résolution en énergie des spectres est donc meilleure. En effet, la largeur naturelle de la raie Al K α monochromatisée est de 0,3 eV contre 0,8 eV lorsqu'elle n'est pas monochromatique.

De façon générale, avec une analyse à $\vartheta=0^\circ$, pour un libre parcours moyen des photoélectrons de $\lambda_C=2,8$ nm et $\lambda_F=2,0$ nm, l'épaisseur sondée par l'XPS est environ $3\lambda=8,4$ nm et 6 nm respectivement. L'épaisseur sondée est environ $3\lambda \cos \vartheta=2,9$ et 2 nm respectivement lorsque l'analyse est réalisée à $\vartheta=70^\circ$. Ainsi, plus l'angle d'analyse est élevé, plus les mesures sont sensibles à la surface. Les rapports d'intensité des composantes F, et CF_x ($I_{CF_x} = I_{CF} + I_{CF_2} + I_{CF_3}$) entre 70° et 0° permettent d'estimer la profondeur de pénétration du fluor d'une part, et des composantes CF_x d'autre part. En utilisant les équations d'atténuation à 70° et 0° (cf. équation (39)), il vient :

$$\frac{I_X^{70^\circ}}{I_X^{0^\circ}} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{e_X}{\lambda_X \cos 70^\circ}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{e_X}{\lambda_X}\right)} \quad \text{avec } X = F \text{ ou } CF_x$$

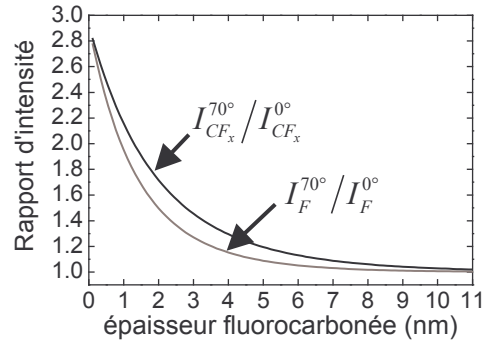


figure 28 : Evolution des rapports $I_X^{70^\circ}/I_X^{0^\circ}$ avec l'épaisseur fluorocarbonée, pour $\lambda_F=2$ nm, et $\lambda_C=2,8$ nm

Un rapport proche de 1 indique que l'élément provient de toute l'épaisseur sondée ($e_x \rightarrow \infty$). Un rapport proche de $(1/\cos 70^\circ =) 2,9$ indique que l'élément est proche de la surface ($e_x \rightarrow 0$) (cf. figure 28). Ces rapports limites, proche de 1 ou proche de 2,9, sont indépendants des libres parcours moyens. Ainsi, même si les libres parcours moyens sont sous-estimés, dans le cas de SiOCH poreux certainement, un rapport $I_x^{70^\circ}/I_x^{0^\circ}$ proche de 1 ou 2,9 traduit effectivement que l'élément X provient du volume ou de l'extrême surface du matériau. Entre ces deux limites, un rapport d'intensité ne peut être relié à une épaisseur si les libres parcours moyens ne sont pas connus. C'est le cas pour SiOCH poreux. Aussi, nous n'avons pas déduit d'épaisseur pour ce matériau. En revanche, la variation du rapport d'intensité est monotone, les rapports d'intensité de CF_x (ou F) peuvent donc être comparés d'une condition plasma à une autre. La figure 29 présente ces rapports pour SiOCH poreux et SiOCH dense en plasma de CHF_3 et CHF_3/H_2 , avec une polarisation continue ou pulsée.

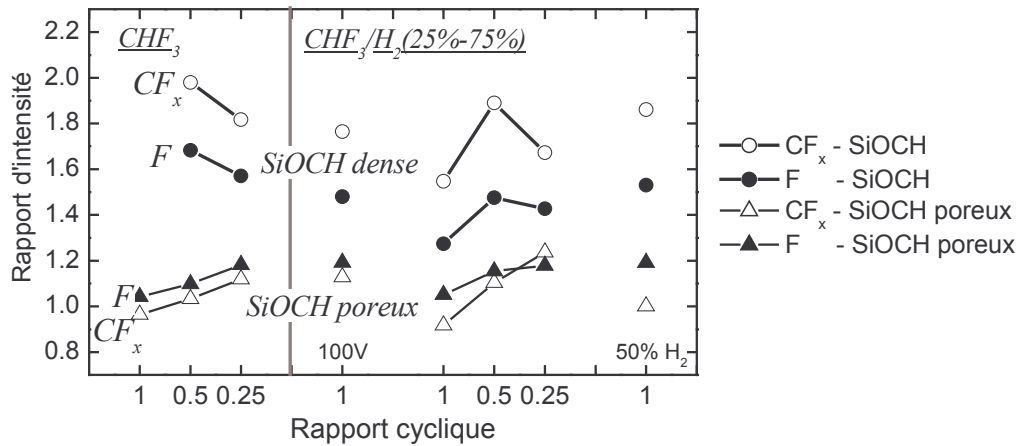


figure 29 : Rapport d'intensité entre 70° et 0° pour le pic F 1s (motifs fermés), et les composantes CF_x (motifs ouverts) pour SiOCH poreux (triangle) et SiOCH dense (rond) après gravure en CHF_3 et CHF_3/H_2 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr à 200V (sauf mention contraire)

En plasma de CHF_3 , pour le matériau dense, le rapport $I_{CF_x}^{70^\circ}/I_{CF_x}^{0^\circ}$ est inférieur à 2,9. Ainsi, les composantes fluorocarbonées sont détectées sur une profondeur de l'ordre du nanomètre, confirmant la présence d'une couche fluorocarbonée en surface. Le tableau 3 présente les épaisseurs totale et fluorocarbonée calculées après analyse in situ, et les épaisseurs calculées à partir des rapports d'intensité $I_F^{70^\circ}/I_F^{0^\circ}$ et $I_{CF_x}^{70^\circ}/I_{CF_x}^{0^\circ}$ après analyse ex situ. Nous constatons d'une part que les épaisseurs calculées à partir des rapports $I_F^{70^\circ}/I_F^{0^\circ}$ et $I_{CF_x}^{70^\circ}/I_{CF_x}^{0^\circ}$ fournissent des valeurs proches. Le fluor et les espèces CF_x sont détectés sur la même profondeur. Ceci ne remet pas en cause le schéma bi-couche (couche FC + couche d'interaction), seulement il est fortement probable qu'après remise à l'air des échantillons, la couche d'interaction $SiOF_x$ se soit oxydée en une couche de type SiO_y . D'autre part, le tableau 3 montre que les épaisseurs calculées après analyse ex situ sont proches des valeurs des épaisseurs fluorocarbonées calculées in situ. Ceci semble confirmer d'une part que nos calculs d'épaisseur fluorocarbonée sont corrects, et d'autre part que le matériau s'est effectivement oxydé après remise à l'air.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'épaisseur fluorocarbonée sur SiOCH est plus importante après gravure en plasma de CHF_3/H_2 pour les rapports cycliques de 0,50 et 0,25 qu'en

plasma de CHF₃ pur. Lorsque le rapport cyclique diminue de 0,50 à 0,25, l'épaisseur fluorocarbonée augmente. L'épaisseur fluorocarbonée obtenue après gravure en CHF₃/H₂ (75%-25%) et polarisation continue à 200 V (2,6 nm) est étonnamment plus élevée par rapport à une polarisation pulsée. Pour ce point, l'analyse angulaire ex situ du matériau dense a été réalisée exceptionnellement moins rapidement après sa gravure, contrairement aux autres analyses. Aussi, ce point est certainement faussé par une trop grande pollution.

tableau 3 : Comparaison des épaisseurs totale et fluorocarbonée obtenues après analyse in situ et ex situ sur SiOCH gravé en plasma de CHF₃ et CHF₃/H₂ 1500 W, 5 mTorr, en polarisation continue et pulsée

Condition plasma	CHF ₃		CHF ₃ /H ₂ (25%)				CHF ₃ /H ₂ (50%)
	200 V	200 V	100 V	200 V	200 V	200 V	200 V
rc	0,50	0,25	1	1	0,50	0,25	1
in situ e _{tot}	3,5	4,0	3,3	2,9	3,8	4,6	3,0
in situ e _{FC}	1,7	1,7	1,3	1,1	1,4	1,9	1,2
ex situ F	1,5	1,7	2,0	2,9	2,1	2,2	1,8
ex situ CF _x	1,4	1,7	1,9	2,6	1,5	2,1	1,6

Le matériau poreux présente, quant à lui, des rapports $I_{CF_x}^{70^\circ}/I_{CF_x}^{0^\circ}$ et $I_F^{70^\circ}/I_F^{0^\circ}$ identiques et proche de 1. Ces observations indiquent que le fluor et les composantes CF_x sont détectées sur toute l'épaisseur sondée par XPS. Ainsi, après gravure de SiOCH poreux, la surface est modifiée sur une épaisseur importante (au moins 9 nm) quel que soit le plasma. En diminuant le rapport cyclique, les épaisseurs semblent diminuer sur SiOCH poreux en CHF₃ et CHF₃/H₂.

Les rapports des intensités à 70° et 0° des pics Si 2p et O 1s sont également calculés en supposant en surface une couche d'épaisseur e ne contenant ni oxygène ni silicium (cf. figure 30) :

$$\frac{I_X^{70^\circ}}{I_X^{0^\circ}} = \frac{\exp\left(-\frac{e}{\lambda_X \cos 70^\circ}\right)}{\exp\left(-\frac{e}{\lambda_X}\right)} \text{ avec } X=O \text{ ou } Si \quad (50)$$

En l'absence de cette couche superficielle ($e \rightarrow 0$ nm), ce rapport tend vers 1. En présence d'une couche épaisse ($e > 9$ nm), ce rapport tend vers 0. Aussi, les rapports $I_{Si}^{70^\circ}/I_{Si}^{0^\circ}$ et $I_O^{70^\circ}/I_O^{0^\circ}$ du matériau dense sont inférieurs à 1, confirmant la présence d'une couche fluorocarbonée au-dessus de SiOCH, ne contenant ni oxygène, ni silicium. En diminuant le rapport cyclique, silicium et oxygène sont masqués par un film FC plus épais. Les rapports d'intensité des pics Si 2p et O 1s confirment les tendances observées à travers les rapports d'intensité de F 1s et des composantes CF_x. Lorsque l'épaisseur de la couche FC augmente, le signal provenant du matériau initial diminue.

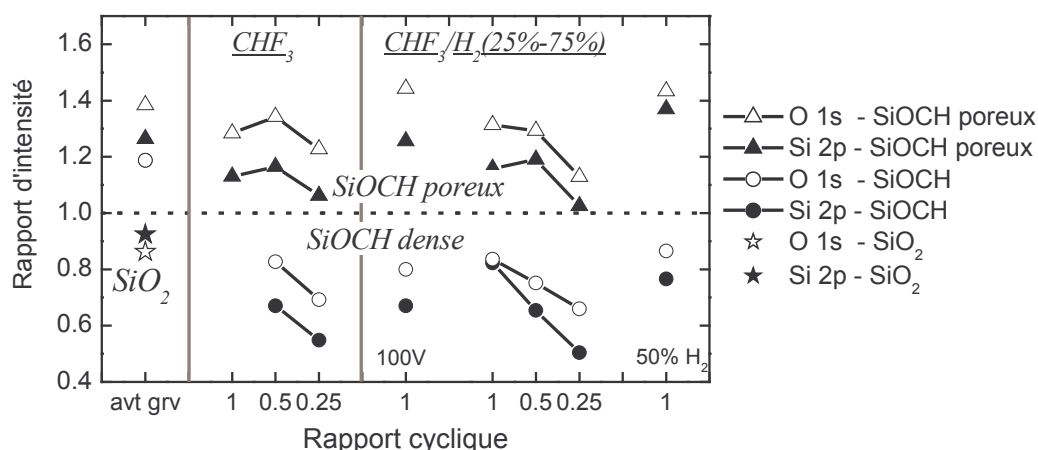


figure 30 : Rapport d'intensité entre 70° et 0° pour les pics Si 2p (motif fermé), O 1s (motif ouvert) obtenus pour SiOCH poreux (triangle) et SiOCH dense (rond) avant et après gravure en CHF₃ et CHF₃/H₂ à 200 V (sauf mention contraire), 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr

SiOCH poreux présente des rapports $I_{Si}^{70^\circ}/I_{Si}^{0^\circ}$ et $I_{O}^{70^\circ}/I_{O}^{0^\circ}$ toujours supérieurs à 1. Une quantité plus importante de silicium et d'oxygène est détectée à la surface du matériau, et ce même avant gravure. Ceci peut s'expliquer par le fait que le matériau poreux est "fermé" avant gravure par une couche dense en surface. La densité en silicium et oxygène est plus importante à la surface du matériau. Après gravure, le matériau poreux semble également présenter en surface une plus forte densité en silicium et oxygène. Ceci nous semble l'hypothèse la plus probable. Standaert et al. [Standaert00] observent également un signal plus important issu de Si 2p et O 1s lorsque l'analyse XPS est réalisée en incidence rasante pour un matériau de composition SiO_{1,5}(CH₃) de faible porosité (30%) dont le rayon des pores est estimé à 2 nm après gravure en CHF₃.

Une deuxième hypothèse pourrait être la rugosité de surface du matériau poreux. En effet, après gravure, le matériau poreux est rugueux (cf. chap 4-III, photo MEB 2). Dans ce cas, comment interpréter les résultats XPS ? L'angle d'analyse est effectivement 0° ou 70° en moyenne, mais cet angle est dispersé. Gunter et al. [Gunter95a][Gunter95b][Gunter97] montrent par modélisation que la détermination de l'épaisseur d'une couche rugueuse par analyse XPS angulaire peut être sujet à des erreurs allant jusqu'à 50%. Des analyses XPS angulaire à 0°, 45°, et 60° ont été réalisées sur un échantillon de silicium rugueux (Si polycristallin). Un plasma de CHF₃ est réalisée à tension de polarisation nulle afin de déposer un film fluorocarboné sur cet échantillon. Plusieurs épaisseurs FC ont été déposées : 2, 4, et 8 nm, la rugosité RMS mesurée par AFM est de 8 nm. Les analyses angulaires ont ensuite été effectuées sur ces trois échantillons. Le calcul du rapport d'intensité $I_{Si}^{70^\circ}/I_{Si}^{0^\circ}$ fournit des valeurs inférieures à 1, quelle que soit l'épaisseur du dépôt. Ainsi, la seule rugosité ne peut pas expliquer pour le matériau SiOCH poreux les résultats obtenus.

En conclusion, le matériau poreux serait plus dense en oxygène et silicium en surface. De plus, les espèces CF_x sont présentes sur toute l'épaisseur sondée par XPS (> 9 nm). Elles sont présentes dans les pores ouverts en surface mais probablement également dans les pores en volume.

E. 4. Modèle de surface du matériau SiOCH poreux

Après gravure du matériau poreux en plasma fluorocarboné, la surface du matériau est rugueuse. Pendant la gravure, les espèces CF_x du plasma se déposent dans les pores ouverts en surface. Plus le plasma est polymérisant, de CHF_3/Ar , vers CHF_3 , et CHF_3/H_2 , plus la quantité d'espèces fluorocarbonées déposée est importante. La chimie du plasma modifie la surface du matériau poreux. En plasma fortement polymérisant, les espèces CF_x remplissent non seulement les pores ouverts en surface, mais recouvrent la surface du matériau. Les analyses angulaires montrent que les espèces CF_x sont détectées sur toute la profondeur sondée. Ainsi, les espèces CF_x seraient non seulement présentes en surface mais diffuseraient également dans le matériau. Il est probable que les ions fragilisent le matériau et facilitent alors la diffusion d'espèces CF_x à l'intérieur du matériau. La figure 31 présente schématiquement le modèle de surface pour le matériau poreux.

Sous l'action d'ions fortement énergétiques, le dépôt d'espèces CF_x est défavorisé [Standaert00]. En pulsant la tension de polarisation, le même effet est observé. Plus le rapport cyclique diminue, plus l'énergie moyenne des ions diminue, et plus la quantité d'espèces CF_x déposée est importante.

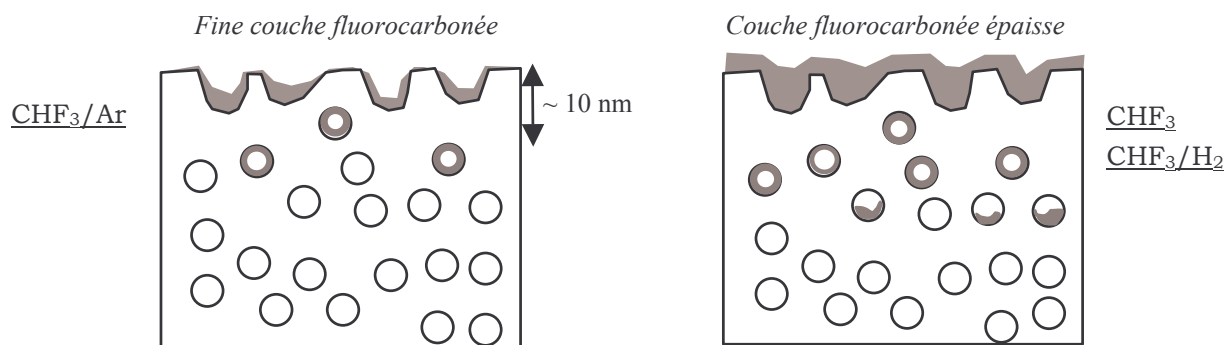


figure 31 : Représentation schématique des modèles de surface envisagés pour SiOCH poreux. Diamètre des pores : 4 nm. Porosité : 40%. La zone grisée représente les espèces CF_x .

En conclusion, le modèle de surface du matériau poreux se compose d'un dépôt fluorocarboné sur une surface rugueuse. Les espèces CF_x ne sont probablement pas uniquement présentes en surface, elles pénètrent dans les pores en volume du matériau. En plasma de CHF_3/Ar , les espèces CF_x recouvrent partiellement la surface du matériau, contrairement aux plasmas de CHF_3/H_2 , et CHF_3 pur pour lesquels la couche FC est présente continuellement en surface. En pulsant la tension de polarisation et en diminuant le rapport cyclique, la couche fluorocarbonée devient plus épaisse. Au vu de nos résultats, ce modèle semble correct, toutefois il faut rester prudent quant à son exactitude.

II. Mécanismes de gravure

Après avoir étudié le plasma, et défini des modèles de surface des matériaux, nous proposons, dans cette partie, des mécanismes de gravure des matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, et SiOCH poreux en plasma de CHF₃ pur ou additionné d'argon ou d'hydrogène. Nous présenterons dans un premier temps les mécanismes en polarisation continue, puis nous analyserons les vitesses de gravure en polarisation pulsée. Enfin, SiOCH poreux fera l'objet d'une étude particulière.

II. A. Mécanismes de gravure en polarisation continue

A. 1. Influence du plasma et de la surface des matériaux sur les vitesses de gravure

Dans le chapitre 3, nous avons montré que le flux d'ions est relativement constant selon le plasma étudié. Ce flux d'ions vaut 2,2 mA/cm² en CHF₃, CHF₃/H₂ (25% et 50% H₂), et CHF₃/Ar (25% et 50% Ar). Aussi, dans ces plasmas de gravure, l'évolution des rendements de gravure (vitesse de gravure / flux d'ions) est identique à l'évolution des vitesses de gravure. Nous ne présenterons donc pas de rendements de gravure dans cette partie. De plus, les analyses par spectrométrie de masse ont montré que la proportion relative en ions est identique dans les différents plasmas de gravure. Ainsi, nous avons calculé un rapport F/C de la population ionique de 2,1 – 2,2 en CHF₃, CHF₃/H₂, et CHF₃/Ar. Ces résultats ne nous permettent pas de comparer les vitesses de gravure au rapport F/C des ions. En revanche, la population de neutres diffère d'un plasma à l'autre. En particulier, la densité de fluor, agent gravant important, varie d'un plasma à l'autre, et d'une condition de polarisation à une autre. Voyons donc l'influence de la densité en fluor sur les vitesses de gravure de SiOCH poreux, SiOCH, SiO₂, SiCH et Si.

En polarisation continue à 100 V et 200 V, les vitesses de gravure de SiOCH poreux, SiOCH, SiO₂, SiCH, et Si sont présentées sur la figure 32 en fonction du rapport actinométrique F*/Ar* en plasma de CHF₃ pur ou additionné d'argon ou d'hydrogène.

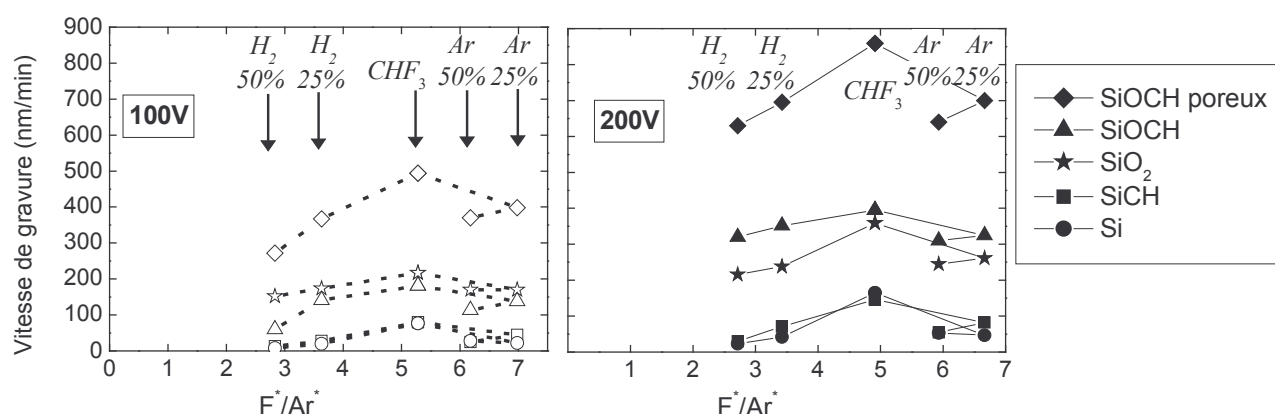


figure 32 : Evolution des vitesses de gravure de SiOCH poreux, SiOCH, SiO₂, SiCH, Si en fonction du rapport F*/Ar* à la tension de polarisation V, dans différentes chimies de plasma à 1500 W 5 mTorr, et polarisation continue

Les vitesses de gravure à 100 V et 200 V sont regroupées sur la figure 33, en fonction du rapport F^*/Ar^* obtenu à la même tension V , après normalisation par la tension de polarisation (énergie des ions). Pour tous les matériaux, la vitesse de gravure normalisée par l'énergie des ions est proportionnelle à la quantité de fluor dans le plasma. Ainsi, le fluor atomique du plasma est un agent gravant important pour les matériaux Si, SiO₂, SiCH, SiOCH et SiOCH poreux. Toutefois, la quantité de fluor est plus importante en plasma de CHF₃/Ar, malgré des vitesses de gravure inférieures à celles en CHF₃. Il semble donc que dans ce plasma, riche en fluor, le fluor ne soit pas le seul agent à prendre en compte pour expliquer les vitesses de gravure.

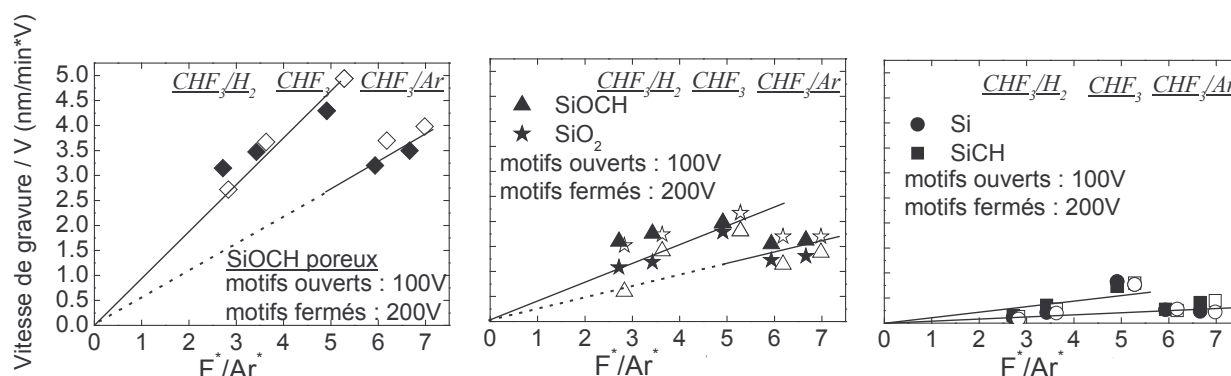


figure 33 : Evolution du rapport des vitesses de gravure de SiOCH poreux, SiOCH, SiO₂, SiCH, Si par la tension de polarisation (100 V ou 200 V) en fonction du rapport F^*/Ar^* à la tension de polarisation V , dans différentes chimies de plasma à 1500 W 5 mTorr, et polarisation continue

Les vitesses de gravure sont reliées aux analyses de la surface des matériaux (épaisseur fluorocarbonée, intensité des composantes CF_x, et rapport F/C de la couche fluorocarbonée) sur la figure 34. Deux familles de matériaux se distinguent : ceux qui ne contiennent pas d'oxygène (Si et SiCH) et ceux qui en contiennent (SiO₂, SiOCH, et SiOCH poreux).

Si-SiCH

Les vitesses de gravure de Si et SiCH sont quasiment constantes avec l'épaisseur fluorocarbonée. Notons, toutefois, que dans nos plasmas de gravure, les variations d'épaisseur fluorocarbonée sont faibles. De plus, les vitesses de gravure de ces matériaux sont proportionnelles au rapport F/C de la couche fluorocarbonée, ainsi qu'à la quantité de fluor dans le plasma.

SiO₂

L'épaisseur de la couche d'interaction fluorocarbonée sur SiO₂ est faible et varie peu dans nos conditions de plasma. Ainsi, la vitesse de gravure de SiO₂ ne dépend pas de l'épaisseur FC. Dans ces conditions de plasmas et de tension de polarisation (200 V), SiO₂ est en régime de pulvérisation réactive, l'épaisseur de la couche d'interaction fluorocarbonée ne limite pas la gravure [Rolland00] [Gaboriau01]. En revanche, la vitesse de gravure de SiO₂ semble dépendre du rapport F/C de la couche d'interaction, et de la quantité de fluor dans le plasma. En effet, plus le plasma est riche en fluor, plus la vitesse de gravure est élevée. De même, plus la couche d'interaction fluorocarbonée est riche en fluor, plus la vitesse de gravure est élevée.

SiOCH

Sur SiOCH, les épaisseurs fluorocarbonées sont proches de celles sur SiO₂. Comme pour les précédents matériaux, la vitesse de gravure de SiOCH dépend du rapport F/C de la couche fluorocarbonée et de la quantité de fluor dans le plasma.

SiOCH poreux

L'intensité des composantes CF_x sur SiOCH poreux varie selon le plasma. Globalement, l'augmentation de cette intensité est liée à une augmentation de la vitesse de gravure. Puisque le rapport F/C du dépôt fluorocarboné sur SiOCH poreux est élevé et varie peu, l'intensité des composantes CF_x reflète la quantité d'espèces CF_x déposées. L'augmentation simultanée de la vitesse de gravure de SiOCH poreux et de l'intensité des composantes CF_x est donc surprenante. Dans ces conditions plasma, nous pouvons supposer que la gravure chimique du matériau par les espèces CF_x joue un rôle important. Toutefois, dans ces chimies de plasma, la quantité de fluor dans le plasma varie. Or, la vitesse de gravure du matériau poreux est également liée à la quantité de fluor dans le plasma. Ainsi, il est difficile de conclure quant à une prédominance du fluor du plasma ou des espèces CF_x déposées sur les mécanismes de gravure du matériau poreux. Par ailleurs, la vitesse de gravure de SiOCH poreux supérieure à celle de SiOCH dense est en partie due à la porosité. En effet, la vitesse de gravure normalisée par la porosité, également représentée sur la figure 34, est sensiblement supérieure à celle du matériau dense. Comme noté par Sankaran [Sankaran03], il est probable que les ions bombardent la surface rugueuse du matériau poreux sous un angle optimal favorisant la pulvérisation chimique.

Pour Standaert et al. [Standaert04], le fluor de la couche fluorocarbonée est utilisé pour la gravure du silicium. Le fluor du plasma est ignoré, car cet auteur suppose que son action directe sur la gravure du matériau est peu probable vu l'épaisseur fluorocarbonée importante à traverser. Ainsi, le film fluorocarboné peut être une importante source de fluor et pas nécessairement une limite à la gravure du matériau [Standaert04]. Pour SiO_2 , plusieurs voies de gravure sont possibles : formation de SiF_4 , COF_2 , CO, CO_2 . En plasma ICP de CHF_3 à 1400 W, cet auteur montre que SiO_2 est limité par les voies requérant du fluor. Dans nos conditions de plasma, le fluor semble également être un paramètre important pour la gravure de SiO_2 .

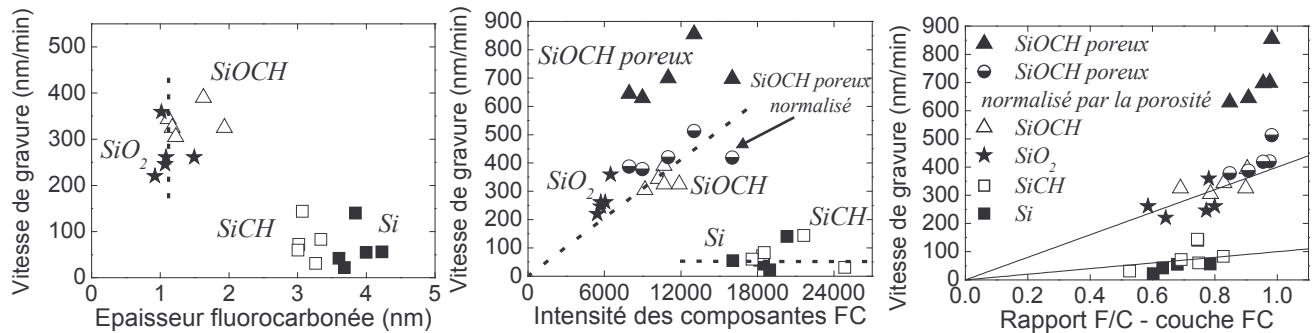


figure 34 : Evolution des vitesses de gravure de Si, SiCH, SiO_2 , SiOCH, SiOCH poreux en fonction des caractéristiques de la couche fluorocarbonée : son épaisseur, l'intensité des composantes CF_x , et le rapport F/C, en plasma de CHF_3 , CHF_3/H_2 (25% et 50%) CHF_3/Ar (25% et 50%) à 40 sccm, 1500 W, 5 mTorr et polarisation continue à 200 V

Les vitesses de gravure des matériaux SiO_2 , SiOCH, SiOCH poreux (vitesse normalisée) peuvent être reliées par une droite en fonction de l'intensité des composantes CF_x ou du rapport F/C de la couche fluorocarbonée. Pour ces matériaux contenant de l'oxygène, cette droite indique que plus l'intensité des composantes CF_x est élevée, plus le rapport F/C de la couche fluorocarbonée est grand, et plus la vitesse de gravure est élevée. De même, dans nos conditions plasma, la vitesse de gravure du silicium et de SiCH est proportionnelle au rapport F/C de la couche fluorocarbonée.

Ainsi, fluor du plasma, épaisseur de couche FC, rapport F/C de cette couche influencent les vitesses de gravure des matériaux. Voyons le lien entre ces paramètres.

A. 2. Corrélation entre épaisseur du film fluorocarboné, fluor, et vitesse de gravure

Gaboriau [Gaboriau01] montre que la vitesse de gravure du silicium est proportionnelle à $[F].\exp(-e_{FC}/L)$, avec $[F]$ la densité de fluor dans la phase plasma, e_{FC} l'épaisseur fluorocarbonée et L une longueur dépendant de la constante de réaction du fluor avec le film FC et du coefficient de diffusion du fluor dans la couche FC. L'évolution de la vitesse de gravure normalisée par le fluor, présente deux régimes : Le premier ($e_{FC} \sim 1$ nm) est un régime de pulvérisation réactive, dans lequel la vitesse de gravure dépend faiblement de l'épaisseur fluorocarbonée. Le deuxième régime ($e_{FC} > 1$ nm) est un régime contrôlé par la diffusion du fluor. Dans ce régime, la pénétration directe des ions est fortement atténuée par l'augmentation de l'épaisseur FC.

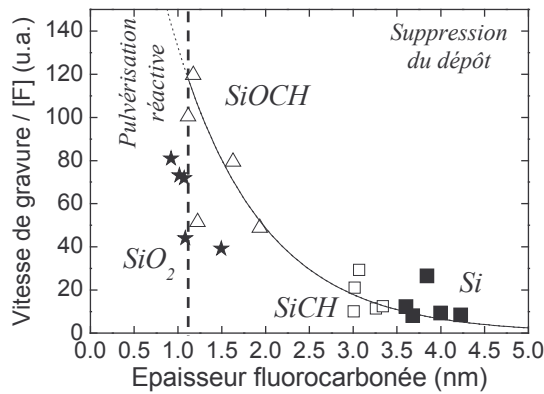


figure 35 : Vitesse de gravure de Si, SiCH, SiO₂, et SiOCH normalisée par la concentration relative en fluor en plasma de CHF₃ pur ou additionné de 25% ou 50% d'argon ou d'hydrogène à 1500 W, 5 mTorr en fonction de l'épaisseur fluorocarbonée à la surface des matériaux. Ces résultats sont obtenus pour une polarisation continue de 200 V

La figure 35 présente la vitesse de gravure des matériaux Si, SiCH, SiOCH et SiO₂ normalisée par la quantité de fluor dans le plasma en fonction de l'épaisseur fluorocarbonée. L'épaisseur fluorocarbonée sur SiO₂ vaut environ 1 nm, SiO₂ est en régime de pulvérisation réactive. Si et SiCH présentent des épaisseurs fluorocarbonées supérieures à 3 nm, ils sont en régime de suppression de dépôt. Pour SiOCH, l'épaisseur fluorocarbonée varie entre 1 et 2 nm. Eon et al. [Eon06] a montré que le mécanisme de gravure de SiOCH en plasma de C₂F₆/H₂ s'apparente à celui de Si plutôt qu'à celui de SiO₂. Aussi, nous pouvons supposer qu'il en est de même en plasma de CHF₃. Les vitesses de gravure normalisées par la quantité de fluor pour Si, SiCH, et SiOCH peuvent alors être modélisées par la fonction $\exp(-e_{FC}/L)$. Le paramètre L est trouvé égal à 1,2 nm. Le modèle proposé par Gaboriau, valide pour le silicium, est également adapté pour décrire le comportement de SiCH et SiOCH. Toutefois les épaisseurs fluorocarbonées sont, dans cette étude, peu différentes d'un plasma à l'autre. Notons également que les matériaux Si et SiCH

présentent les mêmes dépendances avec l'épaisseur fluorocarbonée et la quantité de fluor dans le plasma, confirmant que le mécanisme de gravure de SiCH s'apparente à celui du silicium. Pour SiOCH, la vitesse de gravure est proportionnelle à $[F] \cdot \exp(-e_{FC}/L)$ lorsque l'épaisseur fluorocarbonée est supérieure à 1 nm.

Les mécanismes de gravure de Si et SiO₂ ont été largement étudiés [Cardinaud90] [Coburn79] [Oehrlein94II][Rolland00][Gaboriau01].

Pour le **silicium**, la couche fluorocarbonée présente en surface est épaisse (~ 4 nm). L'épaisseur de cette couche est liée à la concentration des différents radicaux dans le plasma. En particulier, Gaboriau [Gaboriau01] montre que l'épaisseur fluorocarbonée augmente lorsque le rapport (C+H)/F des radicaux du plasma augmente. Ce rapport rend effectivement compte de la compétition entre la gravure et le dépôt d'un film fluorocarboné. L'épaisseur fluorocarbonée contrôle donc la vitesse de gravure du silicium, en limitant notamment la diffusion du fluor vers le substrat Si [Standaert98]. Ainsi, la vitesse de gravure normalisée par la concentration relative en fluor dépend exponentiellement de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. Cette dépendance est liée à la décroissance de la concentration en fluor à la traversée de la couche fluorocarbonée. Toutefois si l'épaisseur de la couche FC limite la gravure du silicium, la composition de cette couche peut également influencer la gravure. En effet, plus le rapport F/C de la couche fluorocarbonée est important, plus la gravure est efficace. La composition de cette couche fluorocarbonée est liée à la nature chimique des espèces du plasma, mais également à l'énergie des ions. En effet, nous avons vu que le rapport F/C du film fluorocarboné diminue lorsque l'énergie des ions augmente. Ainsi, comme l'épaisseur fluorocarbonée est importante sur Si, l'action directe des ions sur la gravure du silicium peut être négligée. En revanche, les ions énergétiques agissent sur la croissance et la composition de la couche fluorocarbonée. Ils favorisent notamment la fragmentation et la dissociation des molécules CF_x de la surface.

La gravure de l'**oxyde de silicium** présente deux régimes de fonctionnement en fonction de l'énergie des ions. A faible énergie des ions, la couche fluorocarbonée est épaisse, elle réduit alors l'efficacité des ions pour la gravure de SiO₂ : c'est le régime de suppression du dépôt, dans lequel le mécanisme de gravure de SiO₂ est similaire à celui de Si. A plus forte énergie des ions, dans le régime de pulvérisation réactive, la couche fluorocarbonée est fine de l'ordre de 1 nm. Cette couche FC est alors considérée comme une couche réactive, non bloquante. Elle est formée à partir de radicaux C_xF_y. Elle est gravée d'une part par bombardement ionique et d'autre part par la libération d'atomes d'oxygène, lors de la gravure de SiO₂, consommant une partie du carbone présent dans la couche fluorocarbonée pour former des espèces volatiles telles que CO, CO₂, COF₂. Dans ce régime de pulvérisation réactive, la vitesse de gravure de SiO₂ est proportionnelle au flux d'ions, et dépend également du flux et de la composition des ions du plasma. En effet, Gaboriau [Gaboriau05] a montré que la composition ionique influe sur la gravure de SiO₂. Plus le rapport F/C des ions est élevé, plus le rendement de gravure est important. Nous n'avons pu observer cet effet dans les plasmas de cette étude, le rapport F/C des ions étant constant pour les plasmas CHF₃ pur ou additionné de 25% et 50% d'argon ou d'hydrogène. Aussi, pour expliquer la vitesse de gravure de SiO₂, il faut considérer le flux de neutres. En effet, nous avons vu que la vitesse de gravure de SiO₂ est proportionnelle à la concentration relative en fluor. La gravure de SiO₂ serait donc limitée par le flux de neutres actifs, en particulier le fluor, à la surface du matériau. De plus, en plasma de mélange CHF₃/H₂, l'augmentation de la quantité de fluor dans le plasma rend la couche réactive plus fluorée. La vitesse de gravure de SiO₂ est donc liée au rapport F/C de la couche superficielle, elle-même liée à la quantité de fluor dans le plasma.

Pour les matériaux **SiCH** et **SiOCH** dense [Standaert99] [Eon04] [Eon06] [Possémé03] [Possémé05], la vitesse de gravure est en partie contrôlée par l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. En effet, comme sur le silicium, la vitesse de gravure de ces matériaux se modélise par la fonction $[F].\exp(-e_{FC}/L)$. Toutefois dans nos conditions plasma, l'épaisseur fluorocarbonée varie peu, alors que la vitesse de gravure de ces matériaux diminue par ajout d'argon ou d'hydrogène en polarisation continue. Le fluor du plasma et la quantité de fluor dans la couche fluorocarbonée (rapport F/C) influent également sur les vitesses de gravure. Pour SiCH, le mécanisme de gravure s'apparente à celui du silicium. Ces deux matériaux ont des vitesses de gravure similaires, dont la dépendance avec l'épaisseur et la composition de la couche fluorocarbonée, et avec la concentration relative en fluor dans la phase plasma est identique. La vitesse de gravure de SiOCH est élevée et proche de celle de SiO₂ à 200 V. En effet, comme pour SiO₂, l'oxygène du matériau consomme une partie du carbone présent dans la couche FC en formant des espèces volatiles telles que CO, CO₂, COF₂. Le film FC est alors moins carboné et moins épais. Cependant, bien que les valeurs des vitesses de gravure de SiO₂ et SiOCH soient similaires à 200 V, leurs mécanismes de gravure diffèrent. En effet, la surface de SiOCH est constituée d'une couche fluorocarbonée distincte d'une couche d'interaction non négligeable. L'impact des ions sur SiOCH, et donc la gravure de SiOCH, est limité par la présence d'une couche FC. Pour SiO₂, la fine couche FC est incorporée dans la matrice de SiO₂, c'est dans cette couche que les réactions de gravure ont lieu. Les modèles de surface de ces deux matériaux sont donc différents. En conséquence, le mécanisme de gravure de SiOCH est plus proche de celui du silicium que de SiO₂.

II. B. Gravure en polarisation pulsée

B. 1. Vitesses de gravure en polarisation pulsée normalisées par le rapport cyclique

Afin de comparer, entre elles, les vitesses de gravure en polarisation pulsée, ces vitesses sont normalisées par le rapport cyclique, c'est à dire par le temps de gravure T_{ON} , temps effectif de gravure.

La figure 36 présente les vitesses normalisées par le rapport cyclique en fonction de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les épaisseurs fluorocarbonées sont quasiment constantes pour un matériau lorsque le rapport cyclique varie. Aussi, ce graphe confirme que la vitesse normalisée varie, alors que l'épaisseur fluorocarbonée est constante. L'intensité des composantes CF_x augmente sensiblement lorsque le rapport cyclique diminue. La figure 37 montre que les vitesses de gravure normalisées augmentent également. En effet, pulser la tension de polarisation diminue en moyenne le bombardement ionique. Les espèces CF_x déposées en surface des matériaux sont moins fragmentées, donc plus fluorées. Les vitesses de gravure sont améliorées. Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante (III. Modélisation des vitesses de gravure en polarisation pulsée).

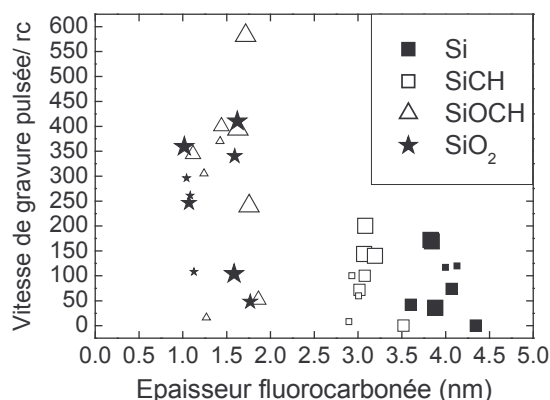


figure 36 : Evolution des vitesses normalisées par le rapport cycliques de SiOCH, SiO₂, SiCH, Si en fonction de l'épaisseur de la couche FC après gravure en CHF₃, CHF₃/H₂ (75%-25%), CHF₃/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr en polarisation pulsée (rc=1, 0,50, et 0,25) à 200 V

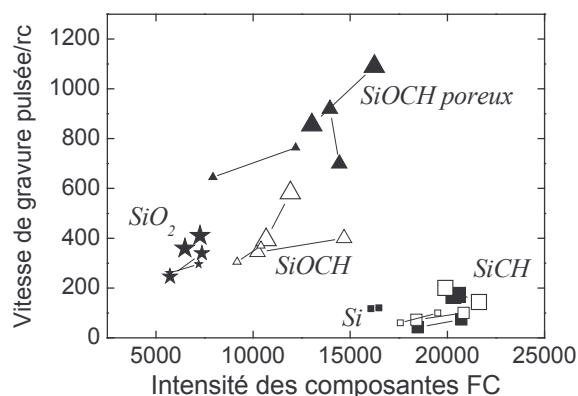


figure 37 : Evolution des vitesses normalisées par le rapport cycliques de SiOCH poreux, SiOCH, SiO₂, SiCH, Si en fonction de l'intensité des composantes CF_x après gravure en CHF₃, CHF₃/H₂ (75%-25%), CHF₃/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr en polarisation pulsée (rc=1, 0,50) à 200 V

Nous avons vu, en polarisation continue, que le rapport F/C de la couche fluorocarbonée est lié à la vitesse de gravure des matériaux. La figure 38 présente la vitesse normalisée (rc=1, rc=0,50) en fonction de ce rapport F/C. De manière générale, les vitesses de gravure normalisées augmentent sensiblement lorsque le rapport F/C de la couche fluorocarbonée augmente.

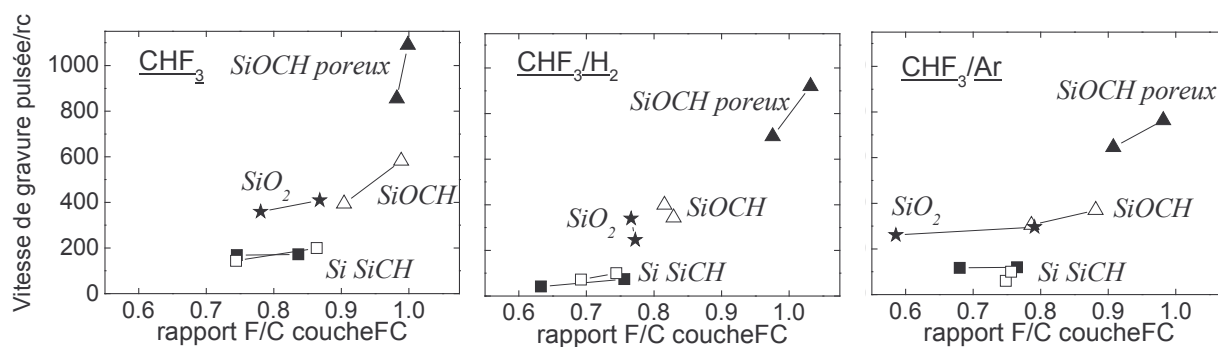


figure 38 : Evolution des vitesses de gravure normalisées par le rapport cyclique en fonction du rapport F/C de la couche fluorocarbonée en plasma de CHF₃, CHF₃/H₂ (75%-25%), CHF₃/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr en polarisation pulsée (rc=1 et 0,50) à 200 V

La figure 39 présente les vitesses normalisées par le rapport cyclique en fonction de la densité relative en fluor dans le plasma. Le premier graphe présente les résultats en polarisation continue, le deuxième en polarisation pulsée à un rapport cyclique de 0,50 et le troisième pour un rapport cyclique de 0,25. En polarisation pulsée, les vitesses de gravure (normalisées) sont, comme en polarisation continue, proportionnelles à la quantité de fluor dans le plasma. Pour le rapport cyclique de 0,50, les vitesses de gravure normalisées sont supérieures aux vitesses en polarisation continue. A rc=0,25, 200 V, la vitesse de gravure des matériaux Si, SiO₂, SiCH, SiOCH est proche

du seuil dépôt-gravure, expliquant les valeurs très faibles observées. Malgré une diminution de sa vitesse de gravure, le matériau poreux est toujours en régime de gravure.

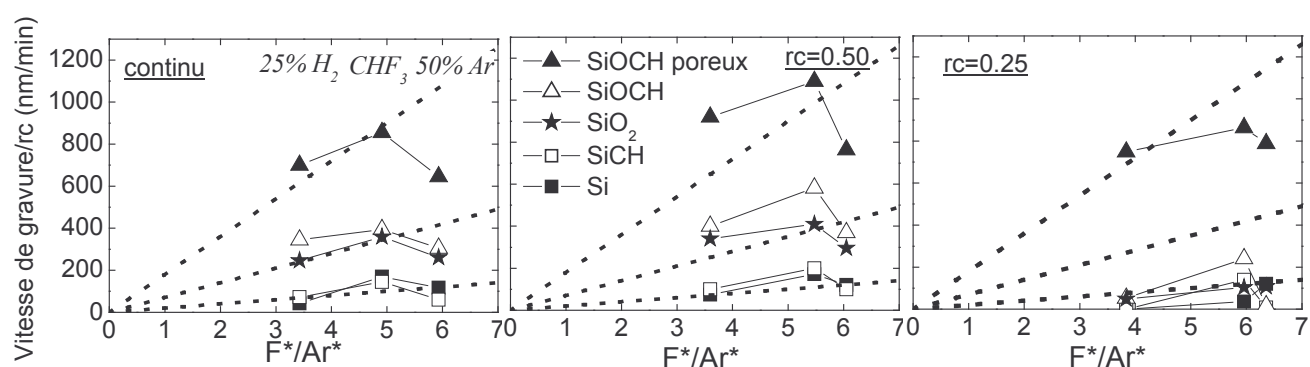


figure 39 : Evolution des vitesses normalisées par le rapport cyclique de SiOCH poreux, SiOCH, SiO₂, SiCH, Si en fonction du rapport F^*/Ar^* en CHF₃, CHF₃/H₂ (75%-25%), CHF₃/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr en polarisation pulsée ($rc=1, 0,50$, et $0,25$) à 200 V

En polarisation pulsée, les mécanismes de gravure des matériaux Si, SiCH, SiO₂, et SiOCH sont donc similaires aux mécanismes de gravure en polarisation continue. En effet, les vitesses normalisées par le temps ON ont des évolutions identiques avec l'épaisseur fluorocarbonée, la quantité de fluor dans le plasma et le rapport F/C de la couche fluorocarbonée. L'épaisseur de la couche fluorocarbonée limite la gravure de Si, SiCH, SiOCH. Le fluor du plasma et de la couche fluorocarbonée favorise la gravure de Si, SiCH, SiOCH, SiO₂. Aucun de ces paramètres n'explique que les vitesses de gravure normalisées par $rc=0,50$ soient supérieures aux vitesses de gravure en polarisation continue. De plus, ces paramètres du plasma et de la couche fluorocarbonée ne nous permettent pas d'expliquer les décalages des seuils dépôt-gravure observés lorsque le rapport cyclique diminue. Ainsi, des conditions de gravure différentes que sont une polarisation continue et une polarisation pulsée permettent d'obtenir un procédé de gravure différent. Dans la partie suivante, nous tenterons de modéliser les vitesses de gravure, afin d'apporter des explications quant à ces deux observations, que sont une efficacité supérieure en polarisation pulsée, et le décalage des seuils dépôt-gravure. A la lumière des mécanismes de gravure proposés dans cette partie, nous verrons pourquoi le procédé pulsé est avantageux par rapport au procédé continu. Avant cela, voyons le comportement du matériau poreux vis à vis du matériau dense, en fonction des paramètres du plasma et de la surface.

B. 2. SiOCH poreux

Pour rendre compte de la porosité, la vitesse de gravure de SiOCH poreux est normalisée : $V_{norm} = V \times (1 - p)$, avec p la porosité. Cette vitesse est alors normalisée par le rapport cyclique et comparée à celle du matériau dense sur les figure 40, figure 41 et figure 42, en fonction respectivement du fluor, de l'intensité des composantes CF_x et du rapport F/C de la couche fluorocarbonée. Comme précédemment observé (cf. chapitre 4, figure 29), à 200 V, la vitesse normalisée du matériau poreux est supérieure à celle du matériau dense. Ces différences peuvent

s'expliquer par le modèle de surface du matériau poreux (cf. chapitre 5 I.E.1). En effet, la faible porosité et le faible rayon des pores de SiOCH poreux améliore sa vitesse de gravure par rapport au matériau dense. Sankaran et al. [Sankaran03] expliquent cette différence par l'incidence d'ions sous un angle optimal favorisant la pulvérisation chimique. La porosité de SiOCH poreux explique donc en partie les vitesses de gravure obtenues. Notons que pour le rapport cyclique de 0,25, la vitesse normalisée du matériau poreux est très supérieure à celle du matériau dense.

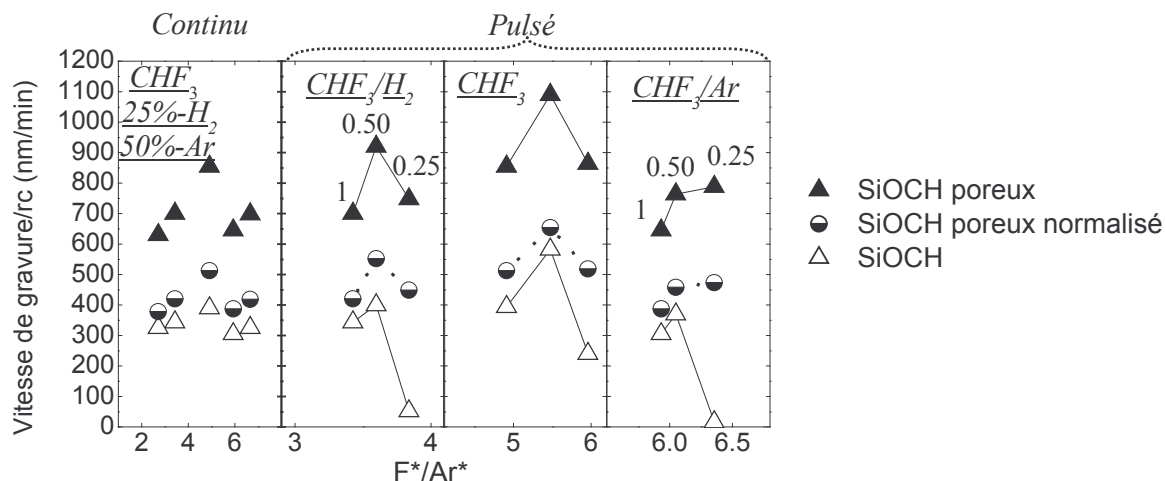


figure 40 : Comparaison entre l'évolution des vitesses de gravure de SiOCH et SiOCH poreux avec la quantité de fluor dans le plasma CHF_3 , CHF_3/H_2 (75%-25%), CHF_3/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr en polarisation continue et pulsée ($rc=1, 0,50, 0,25$) à 200 V

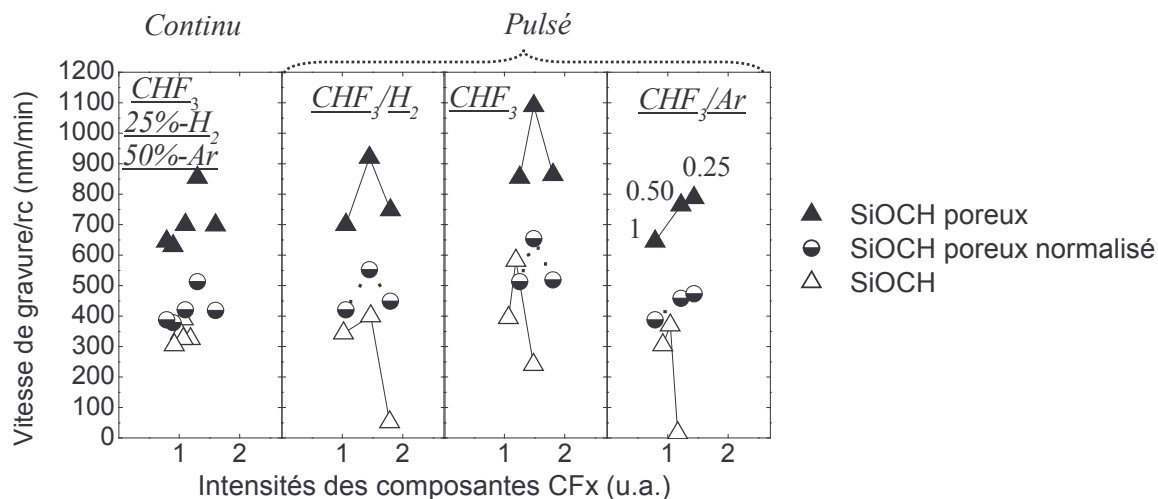


figure 41 : Comparaison entre l'évolution des vitesses de gravure de SiOCH et SiOCH poreux avec l'intensité des composantes CF_x après gravure en plasma de CHF_3 , CHF_3/H_2 (75%-25%), CHF_3/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr en polarisation continue et pulsée ($rc=1, 0,50, 0,25$) à 200 V

La vitesse de gravure du matériau poreux est liée à la quantité de fluor dans le plasma. Globalement, le matériau poreux présente la même dépendance avec le fluor du plasma que la polarisation soit continue ou pulsée. De plus, la vitesse de gravure du matériau poreux varie avec la quantité et la composition des espèces fluorocarbonées déposées en surface. En effet, la vitesse de gravure augmente avec l'intensité des composantes CF_x et avec le rapport F/C des espèces

fluorocarbonées. Le point au rapport cyclique à 0,25 fait exception car l'énergie des ions est alors proche du seuil dépôt-gravure du matériau.

Ainsi, encore une fois, la densité de fluor, l'intensité des composantes CF_x , et le rapport F/C de la couche fluorocarbonée ne suffisent pas à expliquer les différences entre les procédés de polarisation continue et pulsée. En particulier, rappelons que les seuils dépôt-gravure des matériaux SiOCH et SiOCH poreux diffèrent lorsque la tension de polarisation est pulsée.

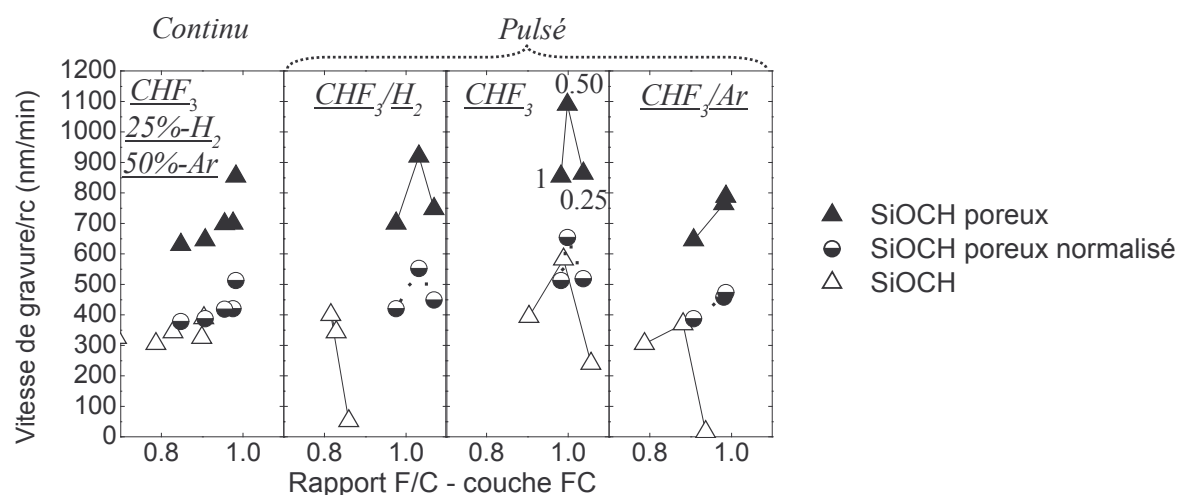


figure 42 : Comparaison entre l'évolution des vitesses de gravure de SiOCH et SiOCH poreux avec le rapport F/C de la couche fluorocarbonée après gravure en plasma de CHF_3 , CHF_3/H_2 (75%-25%), CHF_3/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr en polarisation continue et pulsée ($rc=1, 0,50, 0,25$) à 200 V

B. 3. Relation entre la vitesse de gravure en polarisation pulsée, en polarisation continue, et le rapport cyclique

En polarisation pulsée, la vitesse de gravure de chaque matériau est proportionnelle au rapport cyclique, c'est à dire au temps ON pendant lequel s'effectue réellement la gravure. La figure 43 présente les vitesses de gravure en polarisation pulsée normalisée par le rapport cyclique en fonction de la vitesse de gravure en polarisation continue. Un modèle simple dans lequel la gravure pendant T_{ON} serait identique à la gravure en polarisation continue, et la gravure pendant T_{OFF} serait nulle, donnerait une linéarité entre les vitesses de gravure normalisées et les vitesses de gravure en polarisation continue. Globalement, une proportionnalité est établie entre la vitesse normalisée, en polarisation pulsée, et la vitesse de gravure en polarisation continue. Cependant, pour chaque matériau, les points sont dispersés autour de la droite. Ainsi, il apparaît que la vitesse de gravure en polarisation pulsée dépend non seulement du rapport cyclique et de la vitesse de gravure en polarisation continue, mais également d'un troisième facteur que l'on peut supposer dépendre de l'état de surface du matériau. C'est l'objet de la partie suivante.

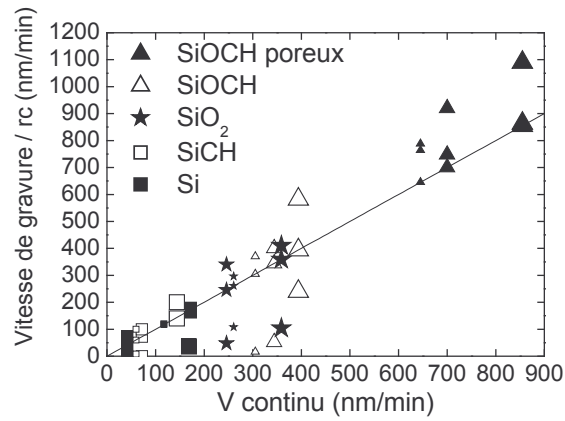


figure 43 : Evolution des vitesses de gravure en polarisation pulsée normalisée par le rapport cyclique en fonction de la vitesse de gravure en polarisation continue, en plasma de CHF_3 , CHF_3/H_2 (75%-25%), CHF_3/Ar (50%-50%) 1500 W, 5 mTorr, 200 V

III. Modélisation des vitesses de gravure en polarisation pulsée

Dans cette partie, nous tentons de modéliser les vitesses de gravure des matériaux lorsque la polarisation est pulsée. Le but est de comprendre le procédé de polarisation pulsée par rapport au cas où la polarisation est continue. Nous essayons, notamment, de préciser les facteurs provoquant le décalage des seuils dépôt-gravure des matériaux lorsque le rapport cyclique est diminué. Des modèles mathématiques sont proposés, comparés à l'expérience, et améliorés afin de rendre au mieux compte des gravures en polarisation pulsée.

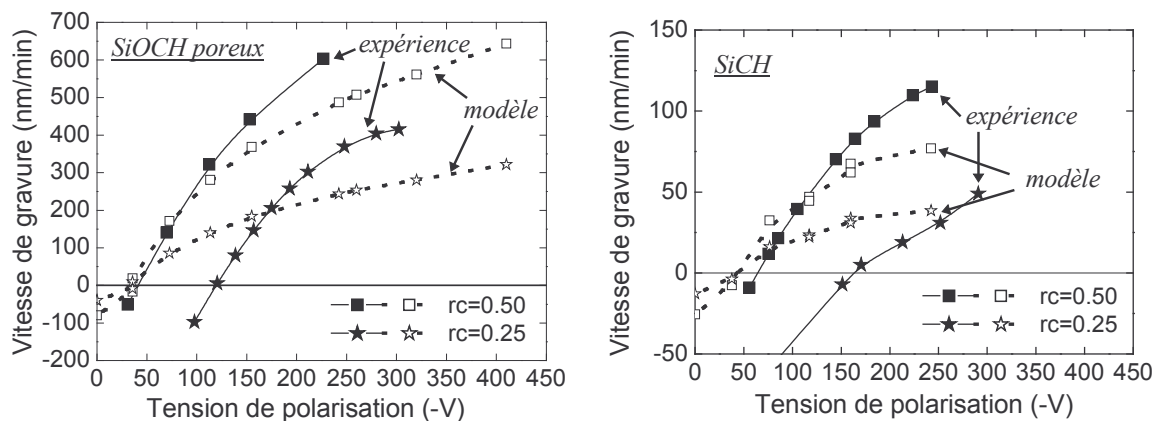
III. A. Développement du modèle

Avant de décrire ce modèle, rappelons la définition de certains paramètres :

- T la période du pulse
- T_{ON} , temps pendant lequel une tension est appliquée
- T_{OFF} , temps pendant lequel aucune tension n'est appliquée
- le rapport cyclique rc , défini par $rc = T_{ON}/T$

par suite, il vient $(1 - rc) = T_{OFF}/T$

En pulsant la tension de polarisation, c'est l'énergie des ions qui est pulsée. Ainsi, l'énergie moyenne des ions varie entre 0 V lorsque aucune tension n'est appliquée (temps OFF) et 100 V, par exemple, pendant le temps ON. Or, les ions sont indispensables à la gravure du matériau puisque, en première approche, ils fragilisent les liaisons du matériau. La surface du matériau devient alors réactive aux espèces neutres, la gravure a lieu. Ainsi, une première modélisation de la vitesse de gravure moyenne en polarisation pulsée peut se faire en deux étapes simples, que sont : 1/ le matériau se grave pendant le temps T_{ON} , et 2/ le matériau n'est pas gravé pendant le temps T_{OFF} . Ce modèle, présenté sur la figure 44 pour les matériaux SiOCH poreux, SiCH, SiO₂ et Si, ne suffit pas à décrire l'évolution de la vitesse en polarisation pulsée. En effet, dans ce modèle, la vitesse de gravure en polarisation pulsée est simplement estimée par le produit de la vitesse de gravure en polarisation continue par le rapport cyclique, $V_{pulsé}^{mat}(V) = V_{cont}^{mat}(V) * rc$. Cette première estimation est fautive, car d'une part elle ne peut rendre compte du **décalage de seuil observé en polarisation pulsée**, et d'autre part, à **tension de polarisation élevée, la vitesse de gravure en polarisation pulsée est notablement supérieure au simple produit de la vitesse en polarisation continue par le rapport cyclique**.



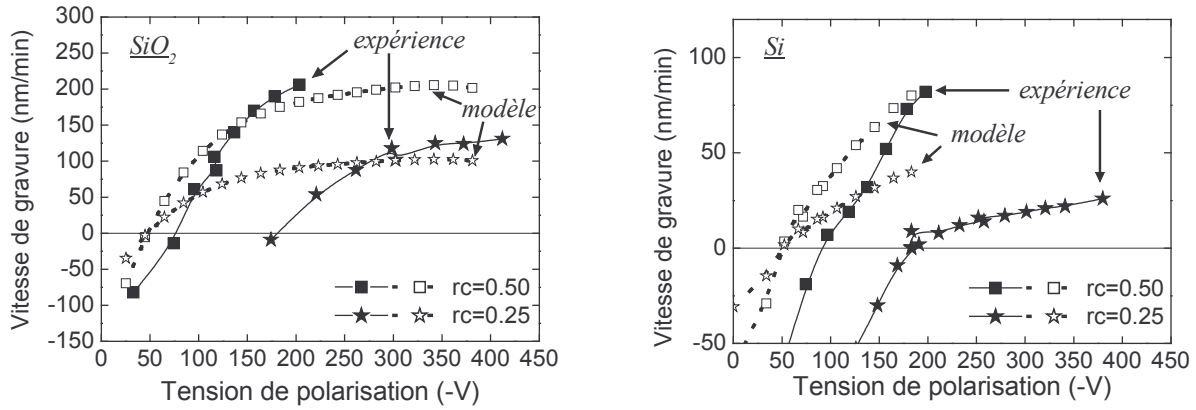


figure 44 : Vitesse de gravure de SiOCH poreux, SiCH , SiO_2 , et Si en plasma de CHF_3 1500 W, 5 mTorr et polarisation pulsée à 1 kHz avec des rapports cycliques de 0,50 et 0,25 (traits pleins, motifs fermés). Comparaison avec le modèle $V_{\text{pulsé}}^{\text{mat}} = V_{\text{cont}}^{\text{mat}} * rc$ (pointillés, motifs ouverts).

En conséquence, le modèle de gravure en polarisation pulsée doit être amélioré afin de rendre compte du décalage de seuil dépôt-gravure vers les plus hautes tensions de polarisation lorsque le rapport cyclique diminue. Ce nouveau modèle repose sur un jeu d'équations simples décrivant les trois étapes suivantes (cf. figure 45) [Schaepkens00] :

1/ Un dépôt fluorocarboné se forme sur le matériau à graver pendant le temps OFF :

$$T_{\text{OFF}} = (1 - rc) * T.$$

2/ Ce dépôt est gravé pendant la première partie du temps ON, $x * T$.

3/ Ensuite, la gravure du matériau s'opère pendant la seconde partie du temps ON ($T_{\text{ON}} - (x * T) = (rc - x) T$) à la même vitesse qu'en polarisation continue.

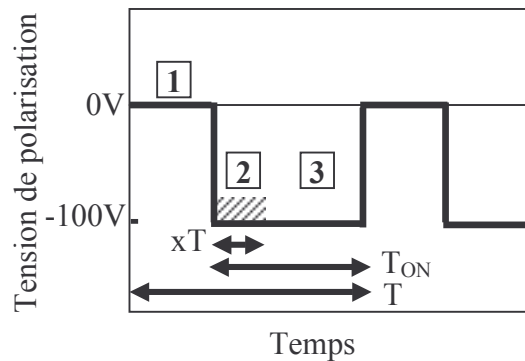


figure 45 : Différentes étapes du modèle de gravure en polarisation pulsée. Etape 1 : dépôt d'un film fluorocarboné. Etape 2 : gravure du film fluorocarboné. Etape 3 : gravure du matériau.

L'épaisseur fluorocarbonée e_{FC} déposée pendant le temps OFF est exprimée à partir de la vitesse de dépôt d'un film fluorocarboné obtenue à polarisation nulle V_d^{FC} multipliée par le temps OFF :

$$e_{\text{FC}} = V_d^{\text{FC}} * (1 - rc) * T \quad (51)$$

Une durée $x \cdot T$ est nécessaire pour graver ce dépôt à la tension de polarisation V :

$$e_{FC} = V_{cont}^{FC} \cdot (x \cdot T) \quad (52)$$

avec V_{cont}^{FC} la vitesse de gravure en polarisation continue et à la tension V d'un film fluorocarboné épais déposé à 0 V.

Enfin, la gravure du matériau s'opère sur un temps $T_{ON} - (x \cdot T) = (rc - x) \cdot T$. Ainsi, la vitesse de gravure moyenne du matériau en polarisation pulsée est :

$$V_{pulsé}^{mat} = V_{cont}^{mat} \cdot (rc - x) \quad (53)$$

avec V_{cont}^{mat} la vitesse de gravure du matériau en polarisation continue à la tension V et $V_{pulsé}^{mat}$ la vitesse de gravure du matériau en polarisation pulsée à cette même tension V .

$$\text{Des équations (51) et (52), il vient : } x = \frac{V_d^{FC} (1 - rc)}{V_{cont}^{FC}} \quad (54)$$

La vitesse de gravure moyenne du matériau en polarisation pulsée devient alors :

$$V_{pulsé}^{mat}(V) = V_{cont}^{mat}(V) \cdot \left[rc - (1 - rc) \frac{V_d^{FC}}{V_{cont}^{FC}(V)} \right] \quad (55)$$

Cette équation montre que la vitesse de gravure en polarisation pulsée divisée par la vitesse de gravure en polarisation continue à une tension de polarisation V , que l'on peut nommer vitesse normalisée, dépend uniquement du rapport cyclique, de la vitesse de dépôt fluorocarboné à 0 V, et de la vitesse de gravure du dépôt fluorocarboné en polarisation continue à la tension V . La période du pulse n'intervient pas dans cette équation. Ceci confirme nos expérimentations montrant l'absence d'influence de la fréquence du pulse (cf. chapitre 4). Selon cette expression, la vitesse normalisée serait identique pour tous les matériaux.

De plus, cette équation contient un terme de nature à exprimer le décalage de seuil. En réécrivant l'équation (55), nous obtenons la vitesse normalisée suivante :

$$V_N = \frac{V_{pulsé}^{mat}}{V_{cont}^{mat}} = rc + rc \cdot \frac{V_d^{FC}}{V_{cont}^{FC}} - \frac{V_d^{FC}}{V_{cont}^{FC}} \quad (56)$$

Un terme négatif est présent dans cette équation : en fonction du rapport cyclique et de la tension de polarisation, V_N peut être positive (au dessus du seuil dépôt-gravure) ou négative (en dessous du seuil dépôt-gravure). Pour mieux comprendre le décalage de seuil, prenons un exemple. Pour une tension de polarisation élevée, 225 V, le rapport V_d^{FC} / V_{cont}^{FC} vaut 0,4. Ainsi, pour un rapport cyclique de 0,50, la vitesse normalisée vaut 0,3, tandis que pour un rapport cyclique de 0,25, la vitesse normalisée est négative et vaut alors - 0,05. En conséquence, le seuil dépôt-gravure pour un rapport cyclique de 0,5 est inférieur à 225 V, il est supérieur à 225 V pour un rapport cyclique plus faible de 0,25. De même, si le rapport V_d^{FC} / V_{cont}^{FC} vaut 2, ce qui correspond à une tension de polarisation d'environ 80 V, les vitesses normalisées sont respectivement de - 0,5 et - 1,75 pour des rapports

cycliques de 0,5 et 0,25. Le seuil dépôt-gravure était d'environ 50 V en polarisation continue, il est maintenant supérieur à 80 V pour les deux rapports cycliques cités. Le seuil se décale vers les plus hautes tensions de polarisation en diminuant le rapport cyclique.

Enfin, pour valider cette approche, des gravures du silicium ont été réalisées à très basse fréquence 100 mHz. L'épaisseur du silicium, suivie par ellipsométrie, présente des "marches" (cf. figure 46). Le matériau se grave, puis ne se grave pas. De plus, le modèle ellipsométrique rend compte d'une couche polymérique fluorocarbonée, dont l'épaisseur, également présentée sur la figure 46, présente des oscillations. La résolution temporelle de l'ellipsomètre ne permet pas de mesurer précisément l'épaisseur fluorocarbonée au cours du temps, toutefois l'évolution de cette épaisseur est correcte. Ainsi, le modèle dépôtFC/gravureFC/gravure du matériau semble validé à très basse fréquence pour la gravure du matériau silicium. Les autres matériaux n'ont pas été étudiés de la même façon, puisque, comme nous l'avons vu précédemment, il est impossible de différencier optiquement une couche fluorocarbonée des matériaux SiOCH, SiO₂.

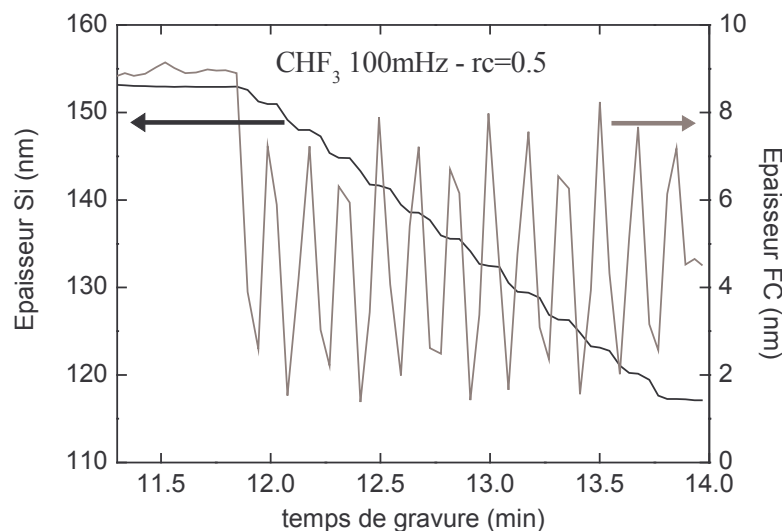


figure 46 : Evolution de l'épaisseur de silicium et de fluorocarbure suivie par ellipsométrie pendant une gravure en plasma de CHF₃ 1500 W 5 mTorr avec une polarisation de 150 V pulsée à 100 mHz avec un rapport cyclique de 0,50

III. B.Comparaison modèle / expérience

Les figure 47 et figure 48 présentent respectivement la vitesse de gravure de SiOCH poreux et SiCH obtenue en plasma de CHF₃ avec une polarisation pulsée à rc=0,50 et rc=0,25. La vitesse de gravure calculée par le modèle précédent est indiquée en pointillés sur ces figures. Contrairement aux attentes, le modèle mathématique ne correspond aucunement à l'expérience. En effet, le modèle surestime non seulement la position en énergie du seuil dépôt-gravure des deux matériaux en polarisation pulsée à rc=0,50 ou rc=0,25, mais sous-estime également la valeur de la vitesse de gravure. La gravure expérimentale est plus efficace que ce que le modèle prévoit. Ainsi, soit le modèle ne s'applique pas aux matériaux SiOCH poreux, et SiCH, soit ce modèle est à remettre en question.

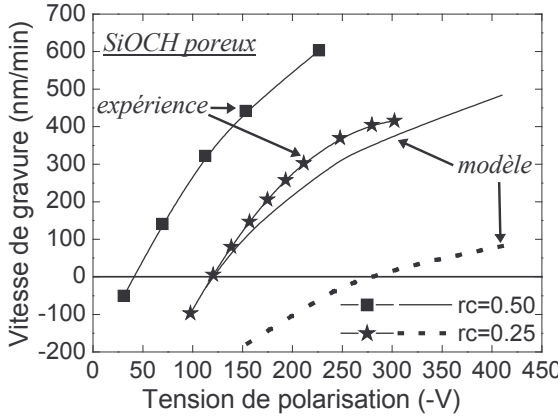


figure 47 : Vitesse de gravure de SiOCH poreux en plasma de CHF_3 1500 W 5 mTorr en polarisation pulsée avec des rapports cycliques de 0,50 et 0,25 (traits pleins, motifs fermés). Comparaison avec le modèle (trait plein et pointillés) :

$$V_{\text{pulsé}}^{\text{mat}} = V_{\text{cont}}^{\text{mat}} * [rc - (1 - rc) * V_d^{\text{FC}} / V_{\text{cont}}^{\text{FC}}]$$

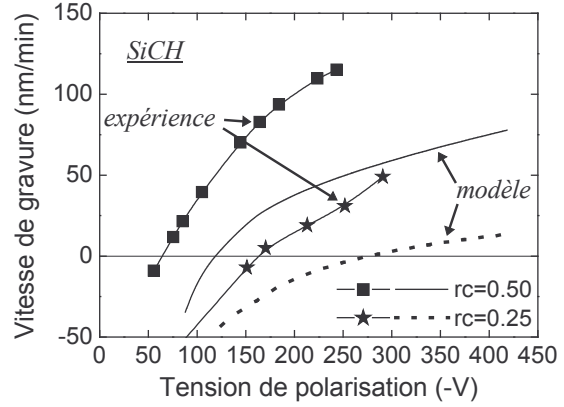


figure 48 : Vitesse de gravure de SiCH en plasma de CHF_3 1500 W 5 mTorr en polarisation pulsée avec des rapports cycliques de 0,50 et 0,25 (traits pleins, motifs fermés). Comparaison avec le modèle (trait plein et pointillés) :

$$V_{\text{pulsé}}^{\text{mat}} = V_{\text{cont}}^{\text{mat}} * [rc - (1 - rc) * V_d^{\text{FC}} / V_{\text{cont}}^{\text{FC}}]$$

Pour vérifier le premier point, nous avons tracé la vitesse normalisée de différents matériaux, Si, SiCH, SiO_2 , SiOCH dense, SiOCH poreux, en fonction du rapport cyclique. Les résultats sont présentés sur la figure 49 pour deux tensions de polarisation, 200 V et 150 V. Selon le modèle, la vitesse normalisée devrait coïncider avec la droite : $rc - (1 - rc) * V_d^{\text{FC}} / V_{\text{cont}}^{\text{FC}}$, représentée en trait plein sur la figure. A 0 V, la vitesse de dépôt du film fluorocarboné en CHF_3 est $V_d^{\text{FC}} = 120$ nm/min. A 200 V, la vitesse de gravure du film fluorocarboné est $V_{\text{cont}}^{\text{FC}} = 256$ nm/min, le rapport $V_d^{\text{FC}} / V_{\text{cont}}^{\text{FC}}$ vaut alors 0,469. A 150 V, $V_{\text{cont}}^{\text{FC}} = 176$ nm/min, et $V_d^{\text{FC}} / V_{\text{cont}}^{\text{FC}} = 0,682$. Nous observons d'une part que tous les matériaux présentent une vitesse normalisée supérieure à la valeur prévue par le modèle. D'autre part, la vitesse normalisée est différente selon les matériaux et cette dispersion est nettement visible à faible tension de polarisation, c'est à dire lorsque la vitesse de gravure s'approche du seuil dépôt/gravure. La variation d'état de surface du matériau par rapport à la situation de polarisation continue, non prise en compte dans le modèle, a probablement une importance non négligeable. D'une manière générale, Si et SiO_2 sont les matériaux les plus proches des valeurs théoriques, alors que SiOCH poreux et dense sont ceux qui s'en éloignent le plus.

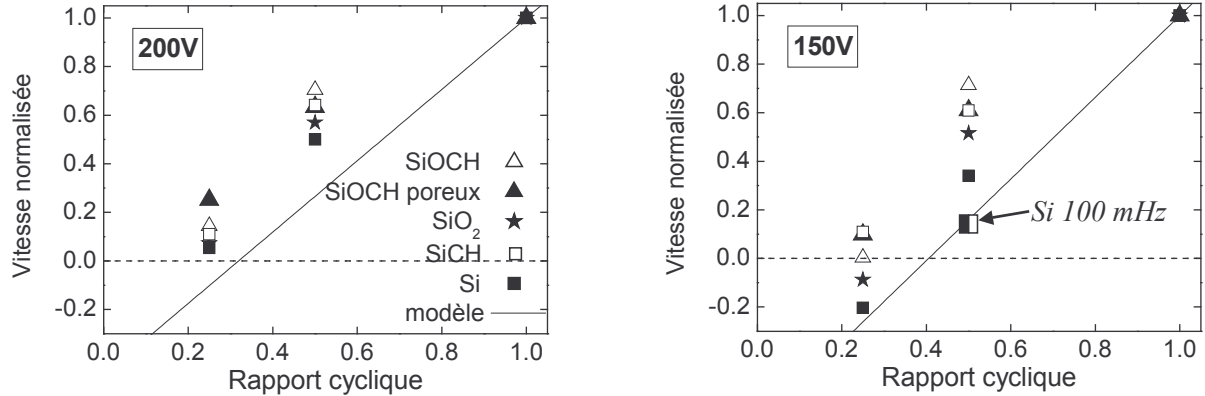


figure 49 : Vitesse normalisée des différents matériaux en fonction du rapport cyclique obtenue en CHF_3 1500 W, 5 mTorr à 200 V et 150V pour une polarisation pulsée à 1 kHz. En trait plein, est représentée la vitesse normalisée prévue par le modèle :

$$V_N = V_{\text{pulsé}}^{\text{mat}} / V_{\text{cont}}^{\text{mat}} = rc - (1 - rc) * V_d^{\text{FC}} / V_{\text{cont}}^{\text{FC}}$$

En définitive, contrairement à ce qui a été reporté par Schaepkens et al [Schaepkens00], le modèle mathématique proposé pour décrire l'évolution des vitesses de gravure en polarisation pulsée est insuffisant dans notre cas. Notons seulement que les mesures effectuées par Schaepkens ont été effectuées à une fréquence de polarisation de 3,4 MHz, pulsée à 1 Hz et 1 kHz, en plasma de C_2F_6 et CHF_3 1400 W, 6 mTorr. Nous avons travaillé à la fréquence de 13,56 MHz, pulsée à 1 kHz, en plasma de CHF_3 1500 W, 5 mTorr. Schaepkens et al. ont modélisé les vitesses de gravure de Si, SiO_2 et d'un film fluorocarboné épais. Dans nos expériences, Si et SiO_2 sont effectivement les matériaux les plus proches du modèle. Toutefois, ce modèle est insuffisant pour décrire correctement les vitesses de gravure en polarisation pulsée.

Plusieurs raisons peuvent être proposées pour expliquer la non-validation du modèle mathématique :

✎ Hypothèse 1 : D'une part, à 1 kHz, pour des rapports cycliques de 0,50 et 0,25, les temps OFF correspondent respectivement à 500 μs et 750 μs . Pendant ces durées, le dépôt fluorocarboné n'atteint pas un régime stable. Seulement une fraction de monocouche est formée. Dans ces conditions, peut-on supposer l'alternance entre des phases de dépôt et des phases de gravure ?

✎ Hypothèse 2 : De plus, le modèle présenté suppose que le film déposé pendant la phase OFF du pulse est identique à celui déposé en continu à polarisation nulle. Or, la couche fluorocarbonée présente lors de la gravure des matériaux est fine, et sa composition dépend du matériau sous-jacent. En effet, nous avons vu dans la partie précédente (I. Modèle de surface – XPS, figure 17) que le rapport F/C de cette couche est différent selon les matériaux. La vitesse de gravure du film fluorocarboné dépend de la composition de ce film.

✎ Hypothèse 3 : De même, les vitesses de gravure des différents matériaux sont plus élevées lorsque le film fluorocarboné est plus riche en fluor. Le rapport F/C du film fluorocarboné augmentant lorsque le rapport cyclique diminue, la vitesse de gravure du matériau est améliorée. Ainsi, le modèle de vitesse de gravure en polarisation pulsée doit tenir compte de cet état de surface du matériau.

✎ Hypothèse 4 : Enfin, nous avons supposé que pendant la phase ON, initialement le dépôt se grave pendant xT puis le matériau se grave pendant $(rc-x)T$. Or, si le dépôt formé pendant la phase

OFF est peu épais, la gravure du dépôt pendant xT peut se faire simultanément avec la gravure du matériau à travers un film FC plus épais qu'en polarisation continue.

↳ Hypothèse 5 : Nous pouvons également supposer que la gravure du matériau se poursuit pendant la phase OFF du pulse. En effet, le bombardement ionique permet de fragiliser les liaisons du matériau, de créer des défauts sur lesquels les neutres réagissent. Des réactions en surface sur les sites actifs (défauts...) peuvent se poursuivre pendant le temps OFF. Cette considération corrobore le fait que la vitesse de gravure en polarisation pulsée est supérieure au simple produit de la vitesse de gravure en polarisation continue multipliée par le rapport cyclique (cf. figure 44).

↳ Hypothèse 2 : gravure du film FC plus efficace qu'en polarisation continue

Tout d'abord, nous avons appliqué le modèle sur le film fluorocarboné épais, le but étant de vérifier que les vitesses de gravure d'un film épais déposé à 0 V et d'un film mince sont différentes, et valider l'hypothèse 2. Après dépôt d'un film épais de fluorocarbonate à 0 V, ce film est gravé en polarisation continue ou pulsée. La figure 50 montre les vitesses de gravure du film fluorocarboné obtenues pour trois rapports cycliques : $rc=1$, $rc=0,50$, et $rc=0,25$, en fonction de la tension de polarisation. Les vitesses calculées par le modèle sont représentées en pointillés sur cette figure. L'expression du modèle se résume alors à : $V_{pulsé}^{FC}(V) = V_{cont}^{FC}(V) * rc - (1 - rc) * V_d^{FC}$, à savoir que l'épaisseur du film fluorocarboné augmente pendant le temps OFF, et diminue pendant le temps ON. Le modèle mathématique prédit correctement les seuils dépôt-gravure pour les deux rapports cycliques. Cependant, lorsque la tension de polarisation augmente, les vitesses de gravure prévues sont inférieures à celles mesurées. Encore une fois, **la vitesse de gravure est plus efficace en polarisation pulsée**. Pour des tensions inférieures à environ 200 V, les vitesses de gravure et de dépôt du film FC en polarisation pulsée peuvent effectivement s'apparenter aux vitesses de gravure et de dépôt du film FC en polarisation continue. Au-delà de 200 V, la vitesse de gravure en polarisation pulsée est plus efficace. Cette augmentation de vitesse est liée à un changement de composition du film fluorocarboné. En effet, lorsque la polarisation est pulsée, l'énergie moyenne des ions est inférieure à celle en polarisation continue. La composition de la couche fluorocarbonée est modifiée, le rapport F/C de la couche augmente en diminuant le rapport cyclique (cf. figure 17), c'est à dire en diminuant l'énergie moyenne des ions [Abrams99] [Abrams00] [Abrams01]. En conséquence, les vitesses de gravure augmentent. En effet, Rueger et al. [Rueger99] montrent que l'augmentation du rendement de gravure est liée à l'augmentation du rapport F/C de la couche fluorocarbonée. Un dépôt pendant la phase OFF du pulse ne peut donc être comparé, en terme de composition, à celui effectué en polarisation continue à tension nulle.

Afin d'estimer approximativement l'augmentation de la vitesse de gravure du film FC due à une composition différente entre un film mince et un film épais, nous avons ajusté le modèle pour la gravure pulsée du film fluorocarboné en remplaçant V_{cont}^{FC} dans le précédent modèle par $V_{cont-corr}^{FC} = V_{cont}^{FC} * (a + b * V)$ avec V la tension de polarisation, a , et b des constantes. Les résultats sont présentés sur la figure 51. Les constantes a et b sont identiques pour les deux rapports cycliques, confortant l'expression utilisée. Modèle et expérience sont désormais en bon accord. Aussi, en moyenne, la vitesse de gravure en polarisation pulsée du film fluorocarboné épais est modélisée par le dépôt pendant la phase OFF du pulse d'un film FC à la vitesse V_d^{FC} suivi de la gravure du film FC à la vitesse $V_{cont-corr}^{FC}$ supérieure à la vitesse de gravure du film épais à la même tension, en polarisation continue V_{cont}^{FC} .

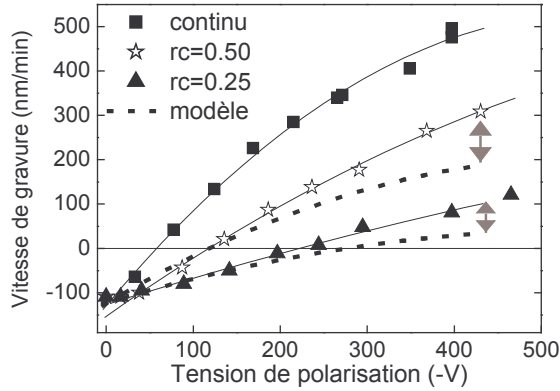


figure 50 : Evolution des vitesses de gravure d'un dépôt épais fluorocarboné, en polarisation continue et pulsée à 1 kHz, en plasma de CHF_3 1500 W 5 mTorr. Comparaison avec le modèle $V_{\text{pulsé}}^{\text{FC}} = V_{\text{cont}}^{\text{FC}} * rc - (1 - rc) * V_d^{\text{FC}}$.

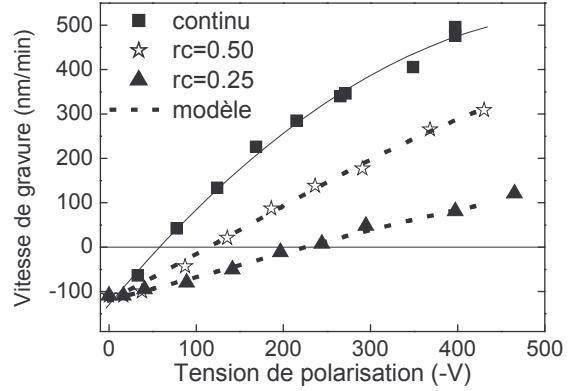


figure 51 : figure identique à la figure 50. Le modèle prend en compte une vitesse de gravure supérieure en polarisation pulsée comparée à celle en polarisation continue $V_{\text{cont-corr}}^{\text{FC}} = V_{\text{cont}}^{\text{FC}} * (a + b * V)$ avec $a=0,92$ et $b=0,0014$ pour les deux rapports cycliques.

Cette correction de la vitesse de gravure du film fluorocarboné est, certes, intéressante, mais elle ne suffit pas à rendre compte des vitesses de gravure en polarisation pulsée des matériaux Si, SiCH, SiO_2 et SiOCH poreux. En effet, la correction apportée par ce terme est faible comparée aux écarts entre les vitesses expérimentales et modélisées de ces matériaux, cf. figure 52. Cependant, par la suite, cette correction sera systématiquement réalisée.

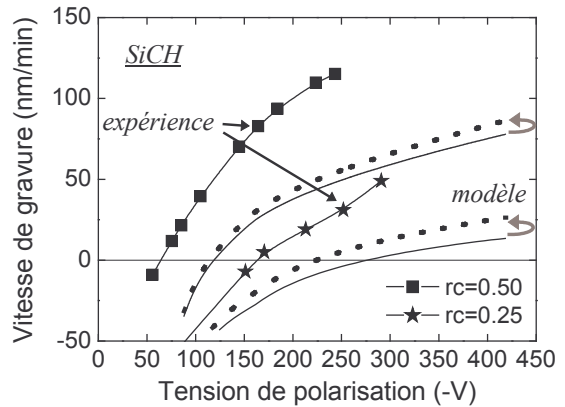
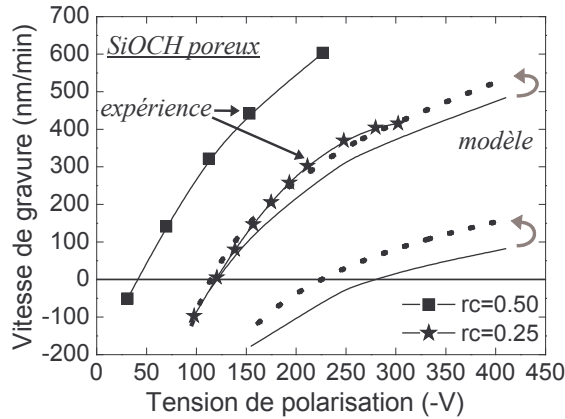


figure 52 : Comparaison entre le modèle initial $V_{\text{pulsé}}^{\text{mat}} = V_{\text{cont}}^{\text{mat}} * [rc - (1 - rc) * V_d^{\text{FC}} / V_{\text{cont}}^{\text{FC}}]$ (trait plein) et le modèle corrigé d'une vitesse de gravure du film FC plus efficace où $V_{\text{cont}}^{\text{FC}}$ est remplacé par $V_{\text{cont-corr}}^{\text{FC}}$ (pointillés). Ces modèles sont testés sur les matériaux SiOCH poreux et SiCH en plasma de CHF_3 1500 W, 5 mTorr.

↳ Hypothèse 3 : gravure du matériau plus efficace qu'en polarisation continue due à une couche de surface plus fluorée

Lorsque la tension de polarisation est pulsée, la couche fluorocarbonée à la surface des matériaux est plus fluorée par rapport au cas où la tension de polarisation est continue. Aussi, la vitesse de gravure des matériaux à travers cette couche plus fluorée est améliorée. En effet, dans la partie précédente, nous avons vu que la vitesse de gravure est proportionnelle au rapport F/C de la couche fluorocarbonée ($V_{\text{cont}}^{\text{mat}} \propto (F/C)_{\text{cont}}^{\text{mat}}$, cf. figure 34) en polarisation continue. En polarisation pulsée, nous pouvons supposer la même dépendance entre la vitesse de gravure et le rapport F/C. D'autre part, le rapport F/C de cette couche dépend de l'énergie des ions. A fort bombardement ionique, la couche fluorocarbonée s'appauvrit en fluor. La figure 53 présente le rapport F/C sur les matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, et SiOCH poreux en fonction de la tension de polarisation continue, puis pulsée avec un rapport cyclique de 0,50 et 0,25. Globalement, une relation linéaire est obtenue pour chaque matériau et chaque rapport cyclique en régime continu. En mode pulsé nous supposons également une évolution linéaire sans pouvoir la vérifier car nous n'avons que deux points de mesure. Aussi, pour tenir compte de cet état de surface, le terme $V_{\text{cont}}^{\text{mat}}$, vitesse de gravure

du matériau en polarisation continue, est corrigé par $V_{\text{cont}}^{\text{mat}} \times \frac{(F/C)_{\text{rc}}^{\text{mat}}}{(F/C)_{\text{cont}}^{\text{mat}}}$ avec $(F/C)_{\text{rc}}^{\text{mat}} = A - B.V$ la droite modélisant l'évolution du rapport F/C avec la tension de polarisation V au rapport cyclique rc.

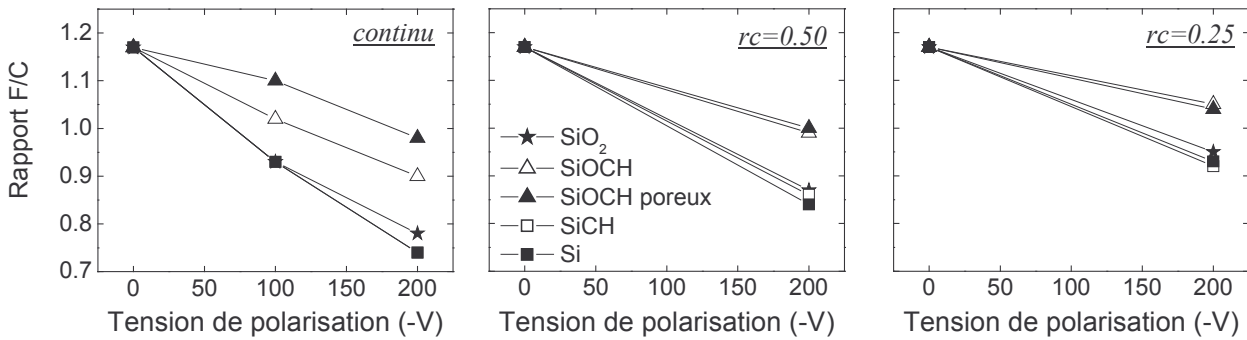


figure 53 : Evolution du rapport F/C de la couche fluorocarbonée sur les différents matériaux en fonction de la tension de polarisation continue, avec un rapport cyclique de 0,50, et 0,25, en plasma de CHF₃ 1500 W, 5 mTorr

Le modèle est ainsi corrigé et l'équation (53) devient $V_{\text{pulsé}}^{\text{mat}} = V_{\text{cont-corr}}^{\text{mat}} * [rc - x]$ ou de façon

détaillée par $V_{\text{pulsé}}^{\text{mat}}(V) = V_{\text{cont}}^{\text{mat}}(V) * \frac{(F/C)_{\text{rc}}^{\text{mat}}(V)}{(F/C)_{\text{cont}}^{\text{mat}}(V)} * \left[rc - (1 - rc) \frac{V_d^{\text{FC}}}{V_{\text{cont-corr}}^{\text{FC}}(V)} \right]$. Les résultats sont

présentés sur la figure 54. Cette correction est fondamentale pour expliquer la vitesse de gravure en polarisation pulsée. En effet, sans cette correction, le modèle est insuffisant pour décrire la vitesse en polarisation pulsée (cf. figure 47 pour SiOCH poreux, et figure 48 pour SiCH). Les seuils prédits par ce modèle sont en meilleur accord avec l'expérience, et les vitesses de gravure s'approchent des vitesses expérimentales. Cette correction est donc importante et nous la réaliserons

systématiquement par la suite. Toutefois, elle demeure insuffisante, c'est pourquoi nous allons maintenant examiner l'hypothèse suivante.

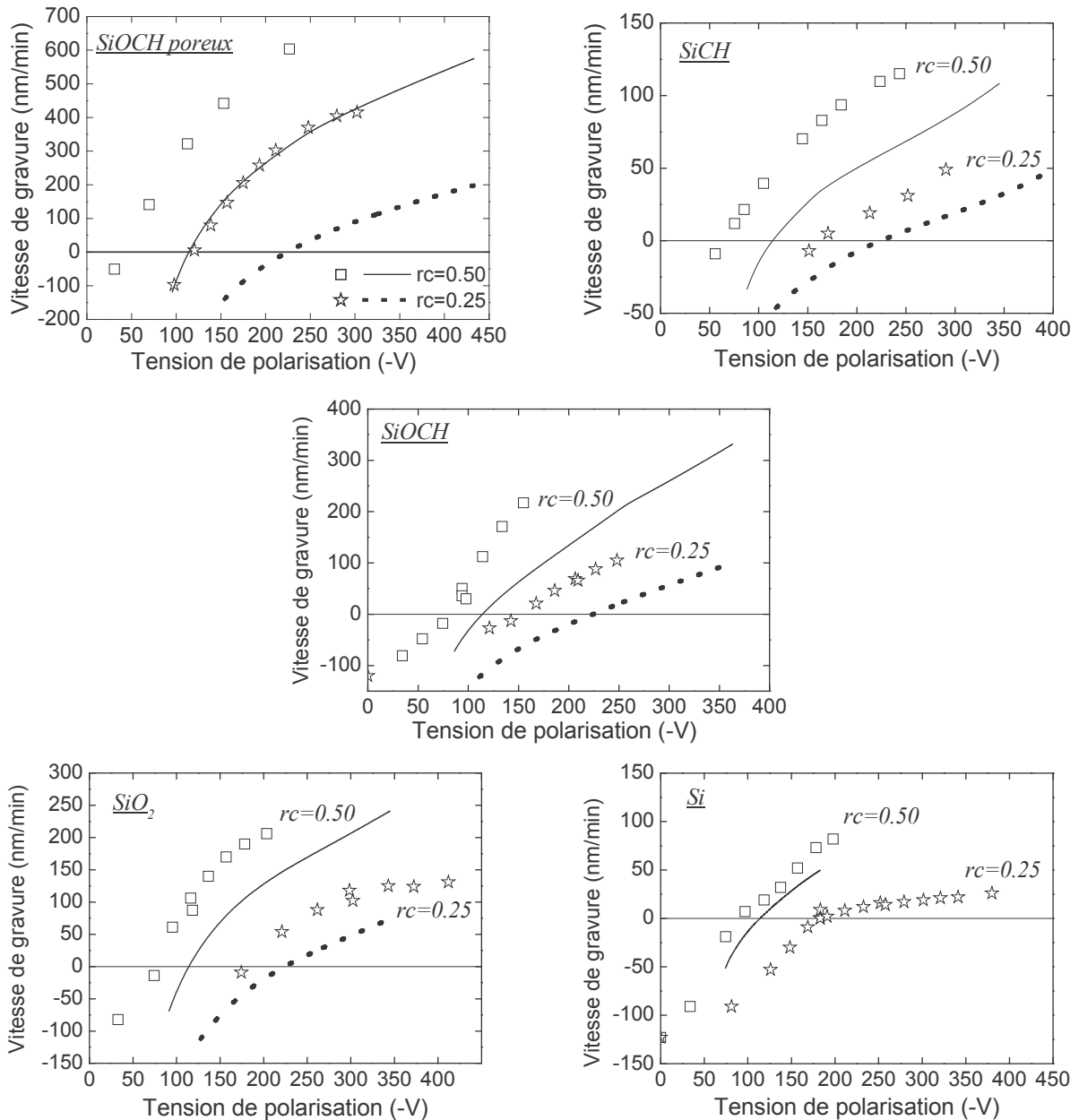


figure 54 : Comparaison entre les vitesses de gravure expérimentales (motifs ouverts) en polarisation pulsée à 1 kHz pour les matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, SiOCH poreux et le modèle de gravure (trait plein pour $rc=0,50$ et pointillé pour $rc=0,25$) corrigé d'une surface plus fluorée

$$V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * [rc - x] \text{ en plasma de } CHF_3 \text{ 1500 W 5 mTorr}$$

↳ Hypothèse 4 : gravure dès le début du pulse ON

Voyons maintenant l'application de l'hypothèse 4, selon laquelle la gravure du matériau s'opère à travers un film fluorocarboné plus épais qu'en polarisation continue pendant le temps xT , puis la gravure du matériau s'opère à travers un film FC de même épaisseur qu'en polarisation continue pendant le temps $(rc-x)T$. Pour expliquer cette hypothèse, les temps T_{ON} et xT sont

comparés sur la figure 55. Pour des tensions élevées, $xT < T_{ON}$. En dessous d'une certaine tension seuil, $xT > T_{ON}$. Puisque les vitesses de gravure ne sont pas nulles dans ce dernier régime de fonctionnement, la gravure pendant T_{ON} s'opère à travers un film FC plus épais qu'en polarisation continue.

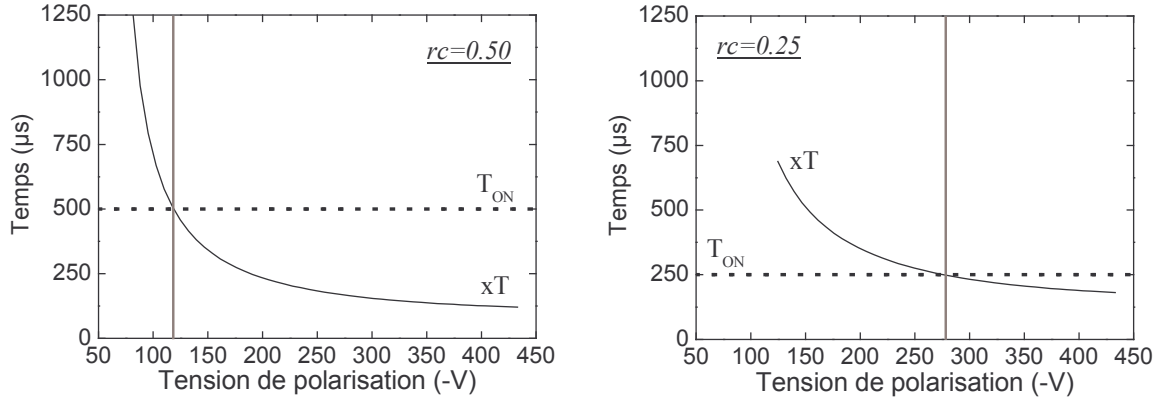


figure 55 : Comparaison entre xT , temps pendant lequel le dépôt fluorocarboné est plus épais qu'en polarisation continue et T_{ON} temps pendant lequel une tension est appliquée, à 1 kHz. Pour des tensions élevées $xT < T_{ON}$. En dessous d'une tension seuil dépendant du rapport cyclique, $xT > T_{ON}$.

L'expression de la vitesse de gravure s'écrit alors $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x) + \langle V_{supp}^{mat}(t) \rangle$, avec $\langle V_{supp}^{mat}(t) \rangle$ la moyenne de la vitesse de gravure supplémentaire à travers un film fluorocarboné épais. Cette vitesse supplémentaire dépend de l'énergie des ions. En effet, plus la tension de polarisation sera élevée, plus il sera facile de graver le matériau à travers un film fluorocarboné épais. De plus, la vitesse de gravure supplémentaire instantanée est nulle ou faible au début du temps ON, pour atteindre $V_{cont-corr}^{mat}$ après un temps xT nécessaire pour graver l'épaisseur fluorocarbonée supplémentaire par rapport au mode continu (cf. figure 56). Pour les matériaux Si, SiCH, SiOCH, nous avons vu qu'il est possible de modéliser leur vitesse de gravure en polarisation continue par $V_{cont}^{mat} \propto \exp(-e_{FC}/L)$ (cf. figure 35). Ainsi, la vitesse de gravure supplémentaire peut être supposée avoir la même dépendance avec l'épaisseur fluorocarbonée e_{FC} . Elle s'écrit probablement $V_{supp}^{mat}(t) \propto \exp(-e_{FC}^{supp}(t)/L)$. Toutefois, il ne nous a pas été possible de caractériser temporellement cette vitesse de gravure. Aussi, nous avons utilisé une valeur moyenne en supposant une variation linéaire entre $(t=0, V_{supp}^{mat} = 0)$ et $(t=xT, V_{supp}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat})$, soit $\langle V_{supp}^{mat} \rangle = V_{cont-corr}^{mat} * x/2$. Notons que le facteur $1/2$ dans l'expression précédente est sans doute sous-évalué étant donné que la vitesse supplémentaire n'est probablement pas nulle à $t=0$ et que la croissance de cette vitesse est exponentielle et pas linéaire. Le modèle s'exprime alors par : $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x/2)$. Ce modèle est comparé à l'expérience sur la figure 57. Pour les matériaux Si, et SiO₂, ce modèle décrit correctement les seuils dépôt-gravure obtenus en polarisation pulsée, ainsi que les vitesses de gravure expérimentales. Pour SiCH, le modèle sous estime la vitesse de gravure. Toutefois, les évolutions sont correctes. Ainsi, pour ces trois matériaux, le modèle : dépôt pendant T_{OFF} , gravure pendant xT à la vitesse $V_{cont-corr}^{mat}/2$, puis gravure pendant $T_{ON}-xT$ à la vitesse $V_{cont-corr}^{mat}$, décrit correctement la vitesse de gravure et les seuils en polarisation pulsée. Pour SiOCH, le modèle décrit correctement la vitesse de gravure pour le rapport cyclique de 0,25. En revanche, pour le rapport

cyclique de 0,50, le seuil est correctement prédit, mais la vitesse modélisée est inférieure à la vitesse expérimentale. Enfin, pour SiOCH poreux, le modèle est certes amélioré mais ne suffit pas à décrire la vitesse expérimentale. Cette hypothèse est néanmoins adoptée et utilisée par la suite.

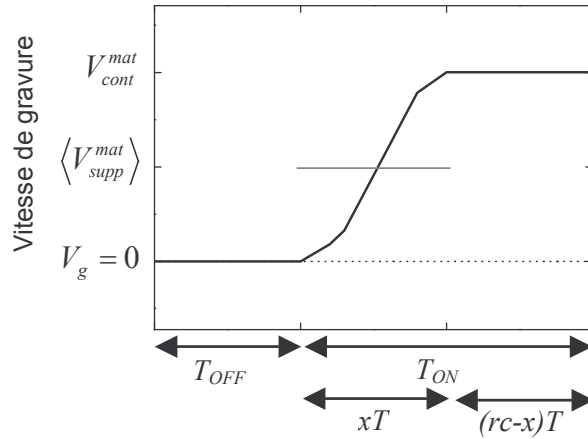
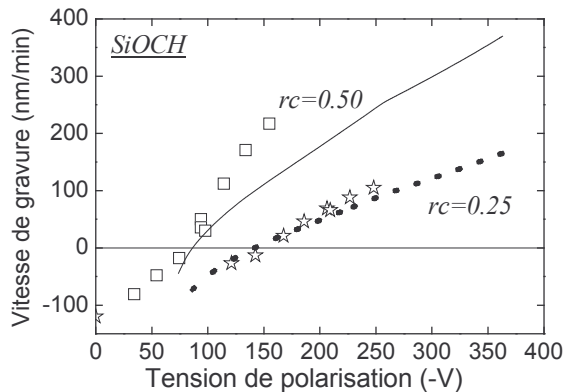
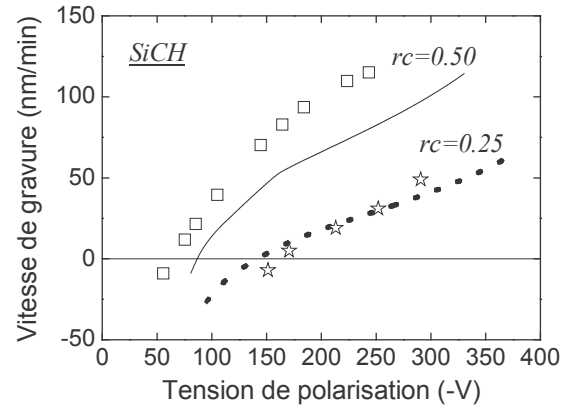
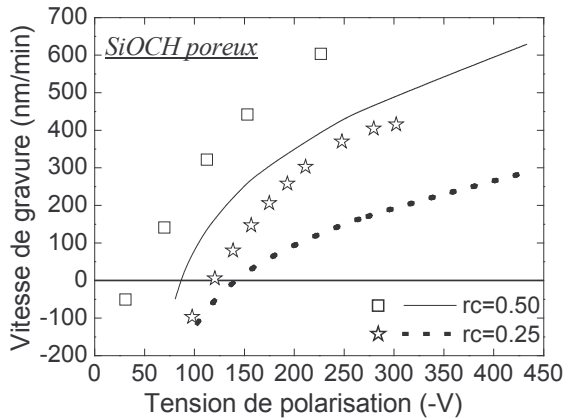


figure 56 : Représentation schématique de la vitesse de gravure d'un matériau en polarisation pulsée. Pendant le temps OFF, la vitesse de gravure est nulle, un dépôt FC se forme. Pendant le temps ON, le matériau se grave à travers une couche FC (elle-même gravée) de plus en plus fine, la vitesse de gravure augmente avec le temps. Pendant $(rc-x)T$, le matériau est gravé à la vitesse de gravure en polarisation continue.



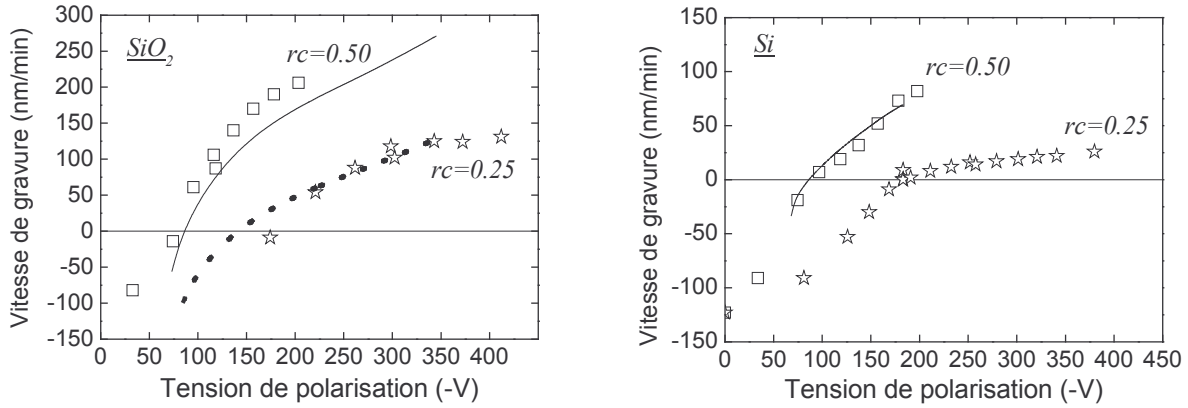


figure 57 : Comparaison entre les vitesses de gravure expérimentales (motifs ouverts) en polarisation pulsée à 1 kHz pour les matériaux Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, SiOCH poreux et le modèle de gravure (trait plein pour $rc=0,50$ et pointillé pour $rc=0,25$) corrigé d'une gravure supplémentaire pendant xT $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * [rc - x/2]$

↳ Hypothèse 5 : gravure pendant T_{OFF}

Nous avons également soulevé l'hypothèse selon laquelle la gravure se poursuivrait pendant le temps OFF. Il est possible d'ajuster le modèle mathématique précédent en ajoutant un terme y dans l'équation (53) : $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x) + V_{spont}^{mat} * y$. Ce terme représente une fraction de temps supplémentaire pendant lequel le matériau reste réactif aux agents de gravure, c'est à dire pendant lequel la gravure se poursuit, avec une vitesse spontanée V_{spont}^{mat} (cf. figure 58). L'équation finale a alors pour expression :

$$V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * \left[rc - (1 - rc - y) \frac{V_d^{FC}}{V_{cont-corr}^{FC}} \right] + V_{spont}^{mat} * y \quad (57)$$

Cependant, ni la vitesse de gravure spontanée, différente pour chaque matériau, ni ce terme y ne sont connus. Il est donc difficile d'estimer les vitesses de gravure en polarisation pulsée. Toutefois, nous pouvons faire l'hypothèse que cette fraction de temps y est constante et indépendante du rapport cyclique, à une tension de polarisation donnée. Ainsi, lorsque le temps ON est proche de la période totale du pulse, le rapport cyclique est grand, et y tend vers $1 - rc$. A l'inverse, lorsque le temps OFF est très grand, nous pouvons supposer que le terme y peut être négligé. Pour valider ce point, la tension de polarisation a été pulsée à une fréquence très basse : 1 Hz, avec des rapports cycliques de 0,50 et 0,25, correspondants respectivement à des temps OFF de 500 ms et 750 ms. Les résultats sont présentés sur la figure 59 pour les matériaux SiOCH poreux et SiCH. A cette fréquence, 1 Hz, des phases de dépôt et de gravure peuvent effectivement être considérées (cf. hypothèse 1). Les termes de gravure spontanée pendant T_{OFF} et de gravure à travers un film FC plus épais qu'en polarisation continue pendant xT sont négligés à cette fréquence. Le modèle de vitesse

de gravure se résume à $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * \left[rc - (1 - rc) \frac{V_d^{FC}}{V_{cont-corr}^{FC}} \right]$. Pour SiOCH poreux, les termes

corrigés $V_{cont-corr}^{mat}$, $V_{cont-corr}^{FC}$ par rapport aux termes V_{cont}^{mat} , V_{cont}^{FC} sont faibles puisque le rapport F/C de la couche fluorocarbonée est élevé sur SiOCH poreux quel que soit le rapport cyclique, et la tension de polarisation. Pour SiCH, en revanche, ces termes varient selon le rapport cyclique et la tension de polarisation. Aussi, il est probable qu'à 1 Hz, le rapport F/C de la couche fluorocarbonée diffère

de celui obtenu à 1 kHz, et s'approche des termes non corrigés obtenus en polarisation continue

$$V_{cont}^{mat}, V_{cont}^{FC}. \text{ Aussi, pour SiCH, le modèle étudié à 1 Hz est } V_{pulsé}^{mat} = V_{cont}^{mat} * \left[rc - (1 - rc) \frac{V_d^{FC}}{V_{cont}^{FC}} \right].$$

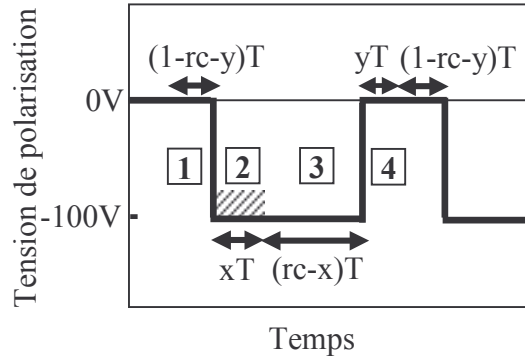


figure 58 : Différentes étapes du modèle de gravure en polarisation pulsée. Etape 1 : dépôt d'un film fluorocarboné. Etape 2 : gravure du film fluorocarboné et du matériau à travers ce film FC plus épais qu'en polarisation continue. Etape 3 : gravure du matériau à la tension V . Etape 4 : gravure spontanée du matériau à tension nulle.

A 1 Hz, la vitesse de gravure de SiCH est inférieure à celle mesurée à 1 kHz, et le seuil est décalé vers les plus hautes énergies. A cette fréquence, le modèle mathématique prédit parfaitement la vitesse de gravure de SiCH. Ainsi, le modèle dépôt FC/ gravure FC/ gravure du matériau est validé pour SiCH lorsque la fréquence de polarisation est de 1 Hz. A plus haute fréquence 1 kHz, la gravure spontanée prendrait plus d'importance et expliquerait les écarts avec le modèle. Pour SiOCH poreux, la vitesse de gravure à 1 Hz avec $rc=0,50$ est peu différente de celle à 1 kHz. La différence entre le modèle et l'expérience est donc identique à 1 Hz et 1 kHz. Par contre, pour $rc=0,25$, la vitesse de gravure est plus faible que celle observée à 1 kHz, avec un décalage du seuil plus important. Le modèle est en accord avec l'expérience à cette fréquence de polarisation et ce rapport cyclique. Aussi, l'étape de gravure spontanée pendant la phase OFF du pulse permet de mieux comprendre les vitesses expérimentales obtenues pour SiOCH poreux. Toutefois, ce n'est pas le seul terme à prendre à compte.

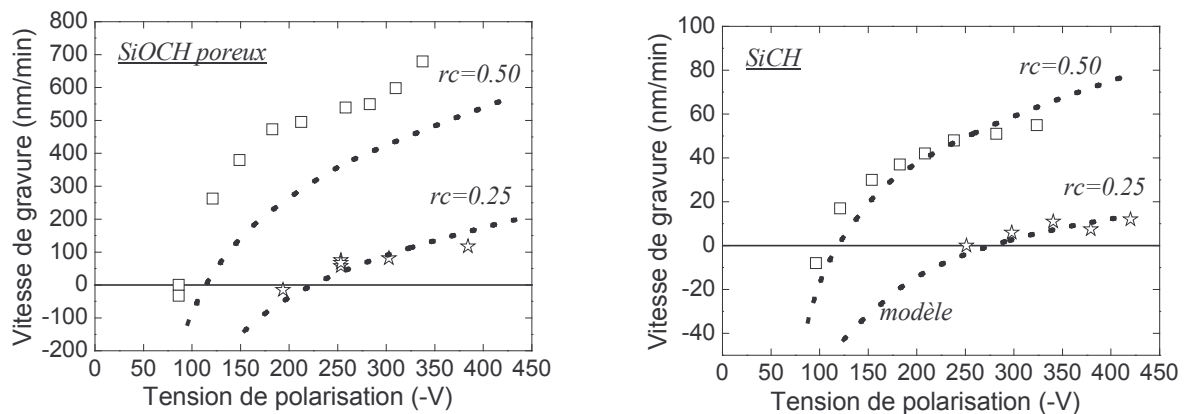


figure 59 : Evolution des vitesses de gravure de SiOCH poreux, SiCH en plasma de CHF_3 1500 W 5 mTorr et polarisation pulsée à 1 Hz (motifs).

Comparaison avec le modèle $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * \left[rc - (1 - rc) * V_d^{FC} / V_{cont-corr}^{FC} \right]$ pour SiOCH poreux et $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont}^{mat} * \left[rc - (1 - rc) * V_d^{FC} / V_{cont}^{FC} \right]$ pour SiCH (pointillés).

↳ SiOCH poreux

Pour comprendre la vitesse de gravure du matériau poreux en polarisation pulsée, comparons les différentes expériences, en particulier les différents T_{OFF} : 500 μ s (1 kHz, $rc=0,50$), 750 μ s (1 kHz, $rc=0,25$), 500 ms (1 Hz, $rc=0,50$), et 750 ms (1 Hz, $rc=0,25$).

Pour le temps OFF le plus court 500 μ s, le modèle $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * rc$ décrit correctement le seuil dépôt-gravure (cf. figure 60 1 kHz, $rc=0,50$, trait plein). En revanche, la vitesse de gravure est sous estimée. Aussi, nous pouvons supposer que la gravure du matériau se poursuit pendant le temps OFF. Cette vitesse $\langle V_{spont}^{mat} \rangle$ dépend a priori de la tension précédemment appliquée pendant le temps ON. En effet, plus la tension est élevée, plus le nombre de défauts créés à la surface du matériau sera important, et plus la vitesse de gravure pendant T_{OFF} sera élevée. En modélisant $\langle V_{spont}^{mat} \rangle$ par une fonction linéaire avec la tension de polarisation V , $\langle V_{spont}^{mat} \rangle = 1,03.V - 90$, il est possible d'ajuster le modèle à l'expérience (cf. figure 60 1 kHz, $rc=0,50$, pointillé). La vitesse de gravure s'écrit : $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * rc + \langle V_{spont}^{mat} \rangle$. Notons que cette modélisation de la vitesse pendant T_{OFF} permet de modéliser correctement la vitesse de gravure de SiOCH dense à 1 kHz, et $rc=0,50$.

Pour le temps OFF le plus long, 750 ms, le modèle $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x)$ décrit correctement la vitesse de gravure expérimentale (cf. figure 60 1 Hz, $rc=0,25$, pointillé). La gravure du matériau s'opère principalement pendant le temps $(rc-x)$, la phase de gravure spontanée étant d'une durée probablement négligeable dans ces conditions.

Pour des temps OFF intermédiaires, il faut à la fois tenir compte d'une vitesse de gravure pendant T_{OFF} , que nous supposons avoir la même dépendance avec la tension que celle précédemment trouvée, et d'une vitesse de gravure pendant xT inférieure à la vitesse de gravure en polarisation continue. Ainsi, pour $T_{OFF}=750 \mu$ s, le seuil est ajusté grâce à l'ajout d'une vitesse de gravure pendant xT de $\langle V_{supp}^{mat} \rangle = 2.V_{cont-corr}^{mat} * x/3$ (cf. figure 60 1 kHz, $rc=0,25$, trait plein). Puis, le modèle complet, tenant compte à la fois de cette vitesse de gravure pendant xT et d'une vitesse de gravure spontanée pendant T_{OFF} : $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x/3) + \langle V_{spont}^{mat} \rangle$, est en accord avec l'expérience (cf. figure 60 1 kHz, $rc=0,25$, pointillé). De même, pour $T_{OFF}=500$ ms, le modèle $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * rc$ ne suffit pas à déterminer le seuil dépôt-gravure expérimental (cf. figure 60 1 Hz, $rc=0,50$, trait plein). En revanche, le modèle de gravure pendant $rc-x/3$ suivie de la gravure pendant T_{OFF} $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x/3) + \langle V_{spont}^{mat} \rangle$ (cf. figure 60 1 Hz, $rc=0,50$, pointillé) est en accord avec l'expérience. Un léger écart au modèle est observé pour les tensions de polarisation élevées.

Ainsi, la vitesse de gravure du matériau poreux en polarisation pulsée dépend du temps T_{OFF} , c'est à dire du temps pendant lequel s'opère le dépôt fluorocarboné. Lorsque T_{OFF} est faible 500 μ s, la gravure de SiOCH poreux est très efficace. Le matériau se grave pendant T_{ON} et pendant une fraction de temps supplémentaire pendant T_{OFF} . A l'inverse, pour T_{OFF} élevé 750 ms, SiOCH poreux se grave principalement pendant $T_{ON}-xT$, la gravure spontanée étant d'une durée trop courte pour avoir une quelconque influence. Enfin, pour des T_{OFF} intermédiaires 750 μ s et 500 ms, le matériau se grave pendant le début du temps ON à une vitesse de gravure inférieure à celle du mode continu, puis pendant $rc-x$ à la vitesse de gravure en polarisation continue, puis enfin pendant une fraction de T_{OFF} .

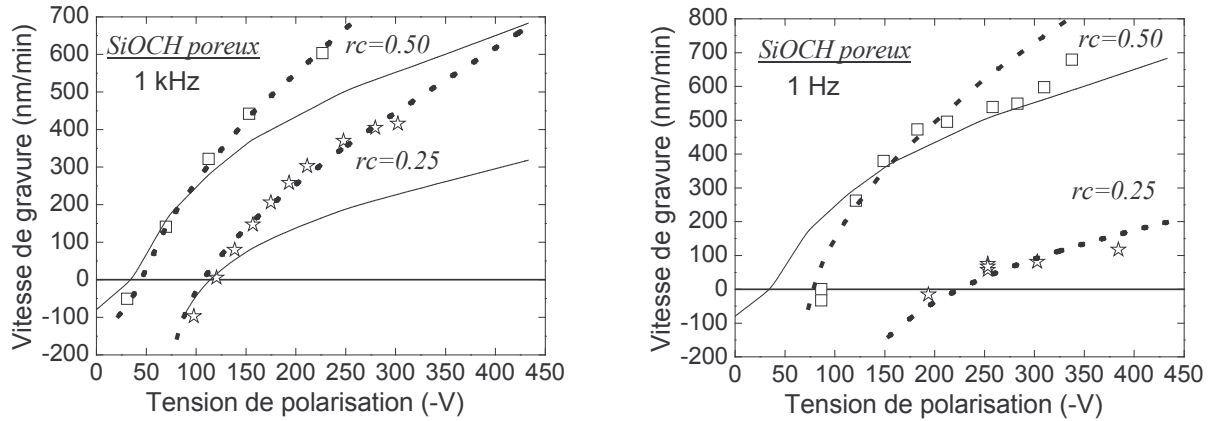


figure 60 : Comparaison entre les vitesses de gravure expérimentales (motifs ouverts) en polarisation pulsée à 1 kHz et 1 Hz pour SiOCH poreux et différents modèles de gravure selon T_{OFF}

$$V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * rc, \quad V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x), \quad V_{pulsé}^{mat} = V_{cont-corr}^{mat} * (rc - x/3) + V_{spont}^{mat}$$

III. C. Conclusion sur le modèle de gravure en polarisation pulsée

Les vitesses de gravure en polarisation pulsée ont été modélisées par la succession d'étapes que sont le dépôt d'un film fluorocarboné, suivi de sa gravure, puis de la gravure du matériau, dont l'équation résultante est $V_{pulsé}^{mat} = V_{cont}^{mat} * [rc - (1 - rc) * V_d^{FC} / V_{cont}^{FC}]$. Ce modèle est globalement insuffisant pour décrire les vitesses de gravure de Si, SiCH, SiO₂, SiOCH, et SiOCH poreux, pour une fréquence de polarisation de 1 kHz.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la différence entre l'expérimentation et la modélisation concernant le film fluorocarboné d'une part et concernant le matériau d'autre part :

- 1/ La composition du film fluorocarboné déposé pendant la gravure des matériaux est différente de celle d'un dépôt fluorocarboné épais effectué à tension de polarisation nulle. Cette constatation est certes intéressante, mais elle ne suffit pas à décrire la gravure des matériaux en polarisation pulsée.

- 2/ De plus, le film fluorocarboné présent à la surface des matériaux est plus fluoré lorsque le rapport cyclique diminue. L'énergie moyenne des ions en polarisation pulsée étant inférieure à celle en polarisation continue, le rapport F/C du film fluorocarboné est plus élevé à faible rapport cyclique. Par suite, la vitesse de gravure du matériau à travers ce film plus fluoré est améliorée. Aussi, pendant le temps ON du pulse, le matériau se grave à une vitesse supérieure à celle obtenue en polarisation continue. Dans l'expression du modèle, la vitesse de gravure en polarisation continue a été corrigée d'un terme tenant compte de cet état de surface. Cette correction améliore considérablement le modèle, les vitesses de gravure modélisées en polarisation pulsée s'approchent des vitesses de gravure expérimentales. Toutefois, le seuil dépôt-gravure est sensiblement surestimé par ce modèle.

- 3/ D'autre part, la gravure du matériau peut s'opérer à travers un film fluorocarboné épais, dès le début du temps ON. Cette remarque est essentielle. En effet, il est évident que le dépôt de quelques monocouches d'espèces CF_x pendant le temps OFF ne suffisent pas à empêcher la gravure du matériau dès les premiers instants du temps ON.

4/ Enfin, la gravure du matériau peut s'effectuer spontanément pendant une fraction de temps après l'extinction du pulse. Cet effet influence probablement la gravure de SiCH. En effet, nous avons vu qu'à basse fréquence, lorsque ce terme de vitesse spontanée pendant T_{OFF} peut être négligé, le modèle dépôt FC / gravure FC / gravure de SiCH décrit correctement l'évolution de la vitesse de gravure à 1 Hz. A 1 kHz, la gravure spontanée pendant T_{OFF} ne serait pas négligeable, et expliquerait en partie l'évolution de la vitesse de gravure de SiCH. Des mesures de spectroscopie d'émission optique résolue en temps permettraient de suivre les produits de gravure et valider cette hypothèse.

Pour décrire les vitesses de gravure en polarisation pulsée, toutes ces hypothèses sont à prendre en compte. Toutefois, nous avons montré que les hypothèses principales, expliquant les vitesses de gravure élevées obtenues en polarisation pulsée et le décalage de seuil, sont la gravure à travers un film fluorocarboné plus épais qu'en polarisation continue dès le début de l'application de la tension (point 3), suivie de la gravure du matériau à une vitesse supérieure à celle obtenue en polarisation continue due à une surface plus fluorée (point 2). Ces deux hypothèses suffisent à décrire correctement l'évolution des vitesses de gravure en polarisation pulsée des matériaux SiO_2 et Si. Pour SiCH, la sensible différence entre ce modèle et l'expérience serait due à une gravure spontanée à l'extinction du pulse. Ce modèle est également en accord avec l'expérience pour le matériau SiOCH dense au rapport cyclique de 0,25. Pour des temps OFF plus court, $rc=0,50$, une gravure spontanée a probablement lieu au début du temps OFF. Enfin, pour le matériau poreux, la gravure en polarisation pulsée diffère selon le temps OFF du pulse. En effet, nous avons montré que lorsque T_{OFF} est long, la gravure du matériau s'opère principalement pendant le temps $rc-x$. A l'inverse, pour des temps T_{OFF} courts, la gravure s'opère à la fois pendant T_{ON} à la vitesse de gravure en polarisation continue et pendant une fraction de temps supplémentaire à l'arrêt du pulse. Pour des temps OFF intermédiaires, la gravure de SiOCH poreux s'opère pendant xT à une vitesse de gravure inférieure à celle en polarisation continue, suivie de la gravure du matériau pendant $(rc-x)T$ à la vitesse de gravure en polarisation continue, et suivie enfin de sa gravure pendant une fraction de T_{OFF} . Au vu de ce modèle, la fréquence du pulse influe sur la gravure du matériau poreux. Ainsi, il serait possible d'optimiser la vitesse de gravure, et le seuil dépôt-gravure du matériau poreux, en modifiant les paramètres fréquence et rapport cyclique du pulse de la tension de polarisation.

La différence entre le modèle de gravure du matériau poreux et des autres matériaux est en partie due à l'état de surface du matériau poreux, et donc à son mécanisme de gravure. En effet, pour le matériau poreux, les espèces fluorocarbonées en surface ne forment pas une couche uniforme. Elles sont incorporées profondément dans le matériau poreux. Aussi, la gravure chimique jouerait un rôle important. En effet, cette dernière correspond à la gravure du matériau par les espèces CF_x , le fluor réagissant avec le silicium ou le carbone de SiOCH poreux, le carbone réagissant avec l'oxygène. Elle permet d'expliquer l'ajout d'un terme supplémentaire dans le modèle de gravure, à savoir une vitesse de gravure spontanée pendant T_{OFF} . SiCH, et SiOCH sont également soumis au même phénomène car ces matériaux sont moins durs que SiO_2 , ils sont susceptibles de se graver chimiquement au début du temps T_{OFF} .

Ces modèles de vitesse de gravure selon les matériaux en polarisation pulsée sont donc validés. Ce modèle permet également de mieux comprendre le mécanisme de gravure du matériau poreux. Il serait maintenant intéressant de comparer ces modèles dans d'autres chimies de plasma, pour les différents matériaux.

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la gravure par plasma des matériaux à faible constante diélectrique que sont les matériaux méthylsilsesquioxanes SiOCH et SiOCH poreux utilisés comme matériaux isolants intermétalliques dans la réalisation de circuits intégrés en microélectronique. L'étude s'est également portée sur la gravure des matériaux utilisés comme masque dur ou couche d'arrêt de gravure lors de la fabrication d'une structure damascène : SiO_2 et SiCH . Le premier objectif est d'obtenir des vitesses de gravure élevées pour le low- κ SiOCH ou ultra low- κ SiOCH poreux, associées à de fortes sélectivités de gravure vis à vis de SiO_2 et SiCH . Dans ce but, le procédé de gravure en plasma ICP fluorocarboné a été modifié : la tension de polarisation appliquée au substrat à graver est pulsée. Par suite, le second objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes de gravure des matériaux, SiOCH poreux en particulier, lorsque la tension de polarisation est pulsée.

Avant cela, les travaux précédents au laboratoire ont montré l'importance d'une mesure fiable du flux d'ions. En effet, les plasmas fluorocarbonés sont souvent instables dans les conditions de gravure de haute puissance. Le flux d'ions oscille. Les mesures classiques du flux d'ions (sonde de Langmuir, pente de la courbe de la puissance de polarisation en fonction de la tension de polarisation) ne suffisent pas à rendre compte des variations temporelles du flux d'ions. Aussi, au cours de ce travail, nous avons développé le diagnostic de sonde plane. Ce diagnostic permet la mesure du flux d'ions en plasma polymérisant et électronégatif que sont les gaz fluorocarbonés. Il permet également la mesure du flux d'ions résolu en temps. Les variations temporelles du flux d'ions sont enregistrées, en particulier lorsque le plasma est instable. Nous avons montré que les instabilités influençaient la vitesse de gravure du matériau poreux en particulier. Cependant, la compréhension du procédé de gravure en plasma instable est délicate. Il serait intéressant d'établir précisément l'effet des variations temporelles du flux d'ions, de la densité électronique, et des espèces actives neutres et ioniques pendant l'instabilité sur la gravure des matériaux.

Pulser la tension de polarisation signifie pulser l'énergie des ions impactant le matériau à graver. En modifiant la fréquence et le rapport cyclique (T_{ON}/T) du pulse, l'énergie des ions est contrôlée. Elle varie entre $e(V_p - V_f)$ pendant le temps OFF et $e(V_{\text{dc}} - V_p)$ pendant le temps ON. Une représentation simple de ce procédé est la gravure effective du matériau pendant T_{ON} et l'absence de gravure pendant T_{OFF} avec au contraire le dépôt d'un film fluorocarboné sur le matériau à graver. Comme attendu, en diminuant le rapport cyclique, la vitesse de gravure des matériaux est réduite. En effet, les ions ont un rôle majeur sur la gravure des matériaux. De façon sommaire, les ions fragilisent la surface du matériau à graver, facilitant ainsi sa gravure. De plus, en diminuant le rapport cyclique, le seuil dépôt-gravure des matériaux étudiés se décale vers les plus fortes énergies des ions. En effet, pour les faibles rapports cycliques (T_{OFF} élevé), le dépôt fluorocarboné sur le matériau à graver s'opère pendant un temps plus long. Une énergie supérieure à celle en polarisation continue est nécessaire pour graver ce dépôt. Le seuil dépôt-gravure se décale alors vers les plus fortes énergies des ions. Enfin, lorsque la tension de polarisation est pulsée, nous observons que le seuil dépôt-gravure est décalé de façon différente selon les matériaux. Les seuils dépôt-gravure des matériaux Si , SiCH , SiO_2 , SiOCH , et SiOCH poreux sont confondus lorsque la polarisation est continue. En pulsant la tension de polarisation à de faibles rapports cycliques, le seuil dépôt-gravure de SiOCH poreux est moins décalé que celui des autres matériaux. Dans ce régime en tension, où SiOCH poreux se grave et où les autres matériaux ne se gravent pas, de fortes sélectivités de gravure sont obtenues. De plus, il est possible d'obtenir une vitesse de gravure de SiOCH poreux élevée ($> 200 \text{ nm/min}$), associée à une bonne sélectivité de gravure vis à vis de SiO_2

et SiCH (> 10). En modifiant la chimie du plasma, par addition d'argon ou d'hydrogène à CHF_3 , il est possible d'élargir la fenêtre en tension dans laquelle une forte sélectivité est obtenue. Enfin, nous avons montré que le procédé de « polarisation pulsée » développé pour la gravure en pleine plaque est transférable à la gravure de motifs. En effet, les premiers essais de gravure de SiOCH poreux avec un masque dur SiO_2 sont encourageants : les motifs présentent des flancs verticaux, et il semble que le phénomène de RIE lag (gravure plus lente des motifs étroits) soit atténué lorsque la polarisation est pulsée. Aussi, nous avons montré dans cette étude les avantages du procédé « polarisation pulsée » pour la gravure sélective du matériau ultra low- κ SiOCH poreux.

Pour comprendre les mécanismes de gravure lorsque la polarisation est pulsée, un modèle de surface est défini pour chacun des matériaux Si, SiCH, SiO_2 , SiOCH, et SiOCH poreux. La surface de SiO_2 est composée, après gravure en plasma fluorocarboné, d'une fine couche fluorocarbonée ($< 1,5$ nm). Pour Si, SiCH, SiOCH, la surface se compose d'une part d'une couche fluorocarbonée épaisse pour les deux premiers matériaux (~ 4 nm), tandis qu'elle est plus fine pour SiOCH ($\sim 1,5$ nm). D'autre part, pour ces trois matériaux, l'interface entre le matériau et la couche fluorocarbonée est constituée d'une couche d'interaction de type SiF_x , SiCF_x , ou SiOCF_x . La gravure s'opère donc à travers un film fluorocarboné plus ou moins épais selon ces trois matériaux. Plus ce film est épais, plus la vitesse de gravure est réduite. Après gravure du matériau SiOCH poreux, la surface est rugueuse (~ 4 nm). Pendant la gravure en plasma fluorocarboné, les espèces CF_x se déposent d'une part dans les pores ouverts en surface, et d'autre part peuvent diffuser dans le matériau. Après gravure, la surface du matériau poreux, composée de Si, O, C, F, est modifiée sur une épaisseur importante (> 10 nm) comparé au matériau dense. De plus, plus le plasma est polymérisant, de CHF_3/Ar (50%) à CHF_3 pur et CHF_3/H_2 (25%), plus le dépôt d'espèces CF_x est important. L'épaisseur modifiée sur SiOCH poreux est donc une compétition entre le dépôt, la diffusion d'espèces CF_x dans le matériau au cours de la gravure, et la pulvérisation chimique de la couche perturbée.

Lorsque la tension de polarisation est pulsée, contre toute attente, les épaisseurs fluorocarbonées sont peu modifiées sur Si, SiCH, SiOCH, et SiO_2 . En revanche, nous avons montré que la composition du film fluorocarboné est affectée par la diminution du rapport cyclique. En effet, ce film devient plus fluoré lorsque le rapport cyclique diminue, se rapprochant alors de la composition d'un film fluorocarboné épais déposé à 0 V. Les ions de faible énergie favorisent la croissance d'un film fluorocarboné riche en fluor. Pour le matériau poreux, en polarisation continue, les espèces CF_x présentes en surface sont déjà fortement fluorées, contrairement aux autres matériaux. En diminuant le rapport cyclique, la composition des espèces CF_x varie peu, le rapport F/C reste élevé, mais la quantité d'espèces CF_x présentes en surface est plus importante.

En corrélant la vitesse de gravure, l'épaisseur fluorocarbonée, et la quantité de fluor atomique du plasma, nous avons montré que les mécanismes de gravure en polarisation pulsée sont similaires à ceux en polarisation continue, à savoir que l'épaisseur fluorocarbonée limite la diffusion des espèces gravantes vers la surface du matériau, et ralentit alors sa gravure, et que le fluor de la phase plasma, espèce gravante principale pour tous ces matériaux à base de silicium, est déterminant pour l'obtention de vitesses de gravure élevées. Nous avons également montré que la composition de la couche fluorocarbonée est un paramètre influençant la vitesse de gravure. Plus la couche fluorocarbonée est riche en fluor, en diminuant le rapport cyclique, plus la vitesse de gravure est élevée.

Toutefois, nous avons observé que les vitesses de gravure en polarisation pulsée normalisée par le rapport cyclique sont supérieures aux vitesses de gravure obtenues en polarisation continue.

La gravure en polarisation pulsée est donc plus efficace. Pour comprendre cela, une modélisation des vitesses de gravure en polarisation pulsée a été effectuée. Pendant la phase OFF du pulse de la tension de polarisation, un dépôt fluorocarboné se forme, ce dépôt est ensuite gravé pendant les premiers instants de la phase ON du pulse. Enfin, le matériau est gravé pendant la seconde partie du temps ON à la vitesse obtenue en polarisation continue. Cependant, ce modèle simple sous-estime la vitesse de gravure des matériaux. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène et suggérer un modèle plus pertinent. En particulier, nous avons indiqué que les raisons principales, expliquant les vitesses de gravure plus élevées, sont d'une part la gravure du matériau dès le début du temps ON à travers un film fluorocarboné plus épais qu'en polarisation continue, et d'autre part la gravure à travers un film FC plus riche en fluor. Cette correction permet de modéliser les vitesses de gravure de SiO_2 et Si. Pour SiCH , SiOCH , SiOCH poreux, une gravure chimique s'opère également à l'extinction du pulse. La modélisation des vitesses de gravure de ces différents matériaux permet de mieux comprendre le procédé de gravure en polarisation pulsée.

Ce travail effectué, il serait intéressant de poursuivre l'étude de l'influence de la tension de la polarisation pulsée sur la gravure du low- κ SiOCH poreux, et du masque dur et/ou couche d'arrêt de gravure SiO_2 , SiCH , ou autres matériaux remplissant ces fonctions. En particulier, l'optimisation de la gravure de motifs, lorsque la polarisation est pulsée, est incontournable. Il serait notamment intéressant de mesurer et maximiser la sélectivité de gravure vis à vis du masque dur, lors de la gravure de structure damascène. Une étude sur l'influence de la chimie du plasma avec polarisation pulsée permettrait probablement d'améliorer nos connaissances quant à la gravure du matériau poreux par rapport aux autres matériaux. En particulier, le modèle mathématique proposé doit être appliqué aux autres chimies de gravure pour améliorer le procédé de gravure sélective du matériau poreux. Par ailleurs, il serait intéressant de réaliser des analyses XPS à différentes tensions de polarisation pulsée pour mieux définir le modèle de surface des matériaux. De plus, le suivi temporel des produits de gravure, par spectroscopie d'émission optique par exemple, permettrait de mieux appréhender les cinétiques de gravure. Enfin, des mesures de la constante diélectrique du matériau poreux après gravure sont indispensables pour vérifier l'impact du procédé de gravure sur les propriétés électriques du matériau poreux.

Références

- [Aarts71] « Radiation from CH₄ and C₂H₄ produced by electron cyclotron impact » J.F.M. Aarts, C.I.M. Beenakker, F.J. De Herr, Physica 53, p.32, 1971
- [Abrams99] « Molecular dynamics simulation of Si etching by energetic CF₃⁺ » C.F. Abrams, D.B. Graves, J. Appl. Phys. 86(11), p.5938, 1999
- [Abrams00] « On the active surface layer in CF₃⁺ etching of Si: Atomistic simulation and a simple mass balance model » C.F. Abrams, D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A 18(2), p.411, 2000
- [Abrams01] « Atomistic simulation of fluorocarbon deposition on Si by continuous bombardment with energetic CF⁺ and CF₂⁺ » C.F. Abrams, D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A 19(1), p.175, 2001
- [Ahn96] « Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine », T.H. Ahn, K. Nakamura, H. Sugai, Plasma Sources Sci. Technol. 5, p.139, 1996
- [Anders04] « Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing », André Anders, Surf. Coatings Technol. 183, p.301, 2004
- [Arnold91] « Charging of pattern features during plasma etching » J.C. Arnold, H.H. Sawin, J. Appl. Phys. 70, p.5314, 1991
- [Ashida96] « Measurements of pulsed-power modulated argon plasmas in an inductively coupled plasma source », S. Ashida, M.R. Shim, M.A. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. A 14(2), p.391, 1996
- [Azzam77] R.M. Azzam, N.M. Bashara, North-Holland Publ., Amsterdam, 1977
- [Bell94] « Investigation of selective SiO₂-to-Si etching in an inductively coupled high-density plasma using fluorocarbon gases » F.H. Bell, O. Joubert, G.S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, J. Vac. Sci. Technol. A 12(6), p.3095, 1994
- [Béchu96] « Conception et étude d'un réacteur micro-onde pour le traitement ou le dépôt de grandes surfaces » S. Béchu, thèse de doctorat de l'Université de Paris XI, 7 octobre 1996.
- [Berglund64] « Photoemission of copper and silver: theory and experiment » C.N. Berglund, W.E. Spicer, Phys. Rev. A 136, p.1030, 1964
- [Bogart00] « Mask charging and profile evolution during chlorine plasma etching of silicon », K.H.A. Bogart, F.P. Kiemens, M.V. Malyshev, J.I. Colonell, V.M. Donnelly, J.T.C. Lee, J.M. Lane, J. Vac. Sci. Technol. A 18(1), p.197, 2000
- [Booth00] « Measurements of characteristic transients of planar electrostatic probes in cold plasmas », J.P. Booth, N.St.J. Braithwaite, A. Goodyear, P. Barroy, Rev. of Sci. Instruments 71(7), p.2722, 2000
-

-
- [Booth05] « CF and CF₂ radical kinetics and transport in a pulsed CF₄ ICP », J.P. Booth, H. Abada, P. Chabert, D.B. Graves, Plasma Sources Sci. Technol. 14, p.273, 2005
- [Bose03] « Uncertainty and sensitivity analysis of gas-phase chemistry in a CHF₃ plasma » D. Bose, M.V.V.S. Rao, T.R. Govindan, M. Meyyappan, Plasma Sources Sci. Technol. 12, p.225, 2003
- [Boswell85] « Pulsed high rate plasma etching with variable Si/SiO₂ selectivity and variable Si etch profiles », R.W. Boswell, D. Henry, Appl. Phys. Lett. 47(10), p.1095, 1985
- [Boswell87] « Etching in a pulsed plasma », R.W. Boswell, R.K. Porteous, J. Appl. Phys. 62(8), p.3123, 1987
- [Boyd59] R.L.F. Boyd, J.B. Thompson, Proc. R. Soc. A 252, p.102, 1959
- [Braithwaite88] « Boundaries and probes in electronegative plasmas » N. J. St Braithwaite, J. E. Allen, J. Phys. D : Appl. Phys. 21, p.1733, 1988
- [Braithwaite96] « A novel electrostatic probe method for ion flux measurements » N. J. St Braithwaite, J.P. Booth, G. Cunge, Plasma Sources Sci. Technol. 5, p.677, 1996
- [Braun05] « Low-k Bursts Into Mainstream... Incrementally » A.E. Braun, Semiconductor International, 5/1/2005
- [Briggs83] « Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy », D. Briggs, M.P. Seah, John Wiley and Sons Edition, 1983
- [Bruggeman35] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leip) 24, p.636, 1935
- [Bukowski96] « Two-dimensional fluid model of an inductively coupled plasma with comparison to experimental spatial profiles », J.D. Bukowski, D.B. Graves, P. Vitello, J. Appl. Phys. 80(5), p.2614, 1996
- [Cardinaud90] « Mechanistic studies of the initial stages of etching of Si and SiO₂ in a CHF₃ plasma », C. Cardinaud, G. Turban, Appl. Surf. Sci 45, p.109, 1990
- [Case04] « Fundamentals of Low-k Chemistry », C. Case, Future Fab Intl. Vol.17 6/21/2004 www.future-fab.com
- [Chabert99] « Etude d'un plasma de SF₆ créé dans un réacteur hélicon : application à la gravure du carbure de silicium » P. Chabert, Thèse de doctorat Université Paris XI Orsay 1999
- [Chabert01] « Instabilities in low-pressure electronegative inductive discharges », P. Chabert, A.J. Lichtenberg, M.A. Lieberman, A.M. Marakhtanov, Plasma Sources Sci. Technol 10, p.478, 2001

- [Chang99] « Effects of H₂ plasma treatment on low dielectric constant methylsilsequioxane », T.-C. Chang, P.-T. Liu, Y.-J. Mei, Y.-S. Mor, T.-H. Perng, Y.-L. Yang, S.M. Sze, J. Vac. Sci. Technol. B 17(5), p.2325, 1999
- [Chen01] « A novel multi-level interconnect scheme with air as low K inter-metal dielectric for ultradeep submicron application », C.-H. Chen, Y.-K. Fang, C.-S. Lin, C.-W. Yang, J.-C. Hsieh, Solid-State Electronics 45, p.199, 2001
- [Christophorou97] « Electron interactions with CHF₃ » L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, M.V.V.S. Rao, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol.26(1), p.1, 1997
- [Coburn79] « Some Chemical Aspects of the Fluorocarbon Plasma Etching of Silicon and its Compounds » J.W. Coburn, E. Kay, IBM J. Res. Develop. 23(1), p.33, 1979
- [Coburn79b] « Plasma etching-A discussion of mechanisms » J.W. Coburn, H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. 16(2), p.391, 1979
- [Coburn80] « Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: a method for correlating emission intensities to reactive particle density » J.W. Coburn, M. Chen, J. Appl. Phys. 51, p.3134, 1980
- [Coburn89] « Conductance considerations in the reactive ion etching of high aspect ratio features » J.W. Coburn, H.F. Winters, Appl. Phys. Lett. 55, p.2730, 1989
- [Corr03] « Instabilities in an inductively coupled oxygen plasma », C.S. Corr, P.G. Steen, W.G. Graham, Plasma Sources Sci. Technol. 12, p.265, 2003
- [Dalton93] « Microtrench formation in polysilicon plasma etching over thin gate oxide » T.J. Dalton, J.C. Arnold, H.H. Sawin, J. Electrochem. Soc. 140, p.2395, 1993
- [Dai03] « Comparison between characteristics of radio-frequency sheaths and pulse sheaths with insulating substrates », Z.-L. Dai, Y.-N. Wang, Surf. Coat. Technol. 165, p.224, 2003
- [Das02] « Characterisation and integration feasibility of JSR's low-k dielectric LKD-5109 » A. Das, T. Kokubo, Y. Furukawa, H. Struyf, I. Vos, B. Sijmus, F. Iacopi, J. Van. Aelst, Q.T. Le, L. Carbonell, S. Brongersma, M. Maenhoudt, Z. Tokei, I. Vervoort, E. Sleenckx, M. Stucchi, M. Schaekers, W. Boullart, E. Rosseel, M. Van Hove, S. Vanhaelemeersch, A. Shiota, K. Maex, Micro. Eng. 64, p.25, 2002
- [Doemling96] « Observation of inverse ion etching for silicon dioxide etching in inductively coupled plasmas » M.F. Doemling, N.R. Rueger, G.S. Oehrlein, Appl. Phys. Lett. 68(1), p.10, 1996

-
- [Donaton01] « Integration of Cu and low-k dielectrics: effect of hard mask and dry etch on electrical performance of damascene structures » R.A Donaton, B. Coenegrachts, M. Maenhoudt, I. Pollentier, H. Struyf, S. Vanhaelemeersch, I. Vos, M. Meuris, W. Fyen, G. Beyer, Z. Tokei, M. Stucchi, I. Vervoort, D. De Roest, K. Maex, Micro. Eng. 55, p.277, 2001
- [Edamura03] « Transition from E to H mode discharge in pulse-modulated inductively coupled plasmas », M. Edamura, E.C. Benck, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2), p.470, 2003
- [Eon04] « Gravure et traitement par plasma de matériaux organosiliciés SiOC(H) pour des applications en lithographie avancée et comme isolant d'interconnexion en microélectronique » D. Eon, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2004
- [Eon04b] « Etching of low-k material in high density fluorocarbon plasma » D. Eon, V. Raballand, G. Cartry, M.-C. Peignon-Fernandez, C. Cardinaud, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28, p.331, 2004
- [Eon06] « Etching mechanisms of methylsilsesquioxane low-k material in fluorocarbon based plasma » D. Eon, V. Raballand, G. Cartry, C. Cardinaud, submitted
- [Favennec04] « Porous extreme low k (Elk) dielectrics using a PECVD porogen approach », L. Favennec, V. Jousseume, V. Rouessac, F. Fusalba, J. Durand, G. Passemard, Mat. Sci. Semicond. Proc. 7, p.277, 2004
- [Fayolle02] « Integration of Cu/SiOC in Cu dual damascene interconnect for 0,1- μ m technology » M. Fayolle, J. Torres, G. Passemard, F. Fusalba, G. Fanget, D. Louis, M. Assous, O. Louveau, M. Rivoire, K. Haxaire, M. Mourier, S. Maitrejean, P. Besson, L. Broussous, L. Arnaud, H. Feldis, Micro. Eng. 64, p.35, 2002
- [Fayolle03] « Challenges of back end of the line for sub 65 nm generation » M. Fayolle, G. Passemard, O. Louveau, F. Fusalba, J. Cluzel, H. Feldis, Micro. Eng. 70, p.255, 2003
- [Feurprier97] « Gravure du phosphore d'indium InP en plasma CH₄/H₂ pour les technologies micro-électroniques » Y. Feurprier, Thèse de doctorat de l'université de Nantes, 1997
- [Flender96] « RF harmonic suppression in Langmuir probe measurements in RF discharges » U. Flender, B.H. Nguyen Thi, K. Wiesemann, N.A. Khromov, N.B. Kolokolov, Plasma Sources Sci. Technol. 5, p.61, 1996
- [Fuard01] « Etch mechanisms of low dielectric constant polymers in high density plasmas : Impact of charging effects on profile distortion during the etching process » D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M. Assous, P. Berruyer, R. Blanc, J. Vac. Sci. Technol. B19(6), p.2223, 2001

- [Gaboriau01] « Procédés de gravure de SiO₂ en plasmas denses fluorocarbonés pour des applications en nano- et micro-technologies » F. Gaboriau, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2001
- [Gaboriau02] « Langmuir probe measurements in an inductively coupled plasma: Electron energy distribution functions in polymerizing fluorocarbon gases used for selective etching of SiO₂ », F. Gaboriau, M.C. Peignon, G. Cartry, L. Rolland, D. Eon, C. Cardinaud, G. Turban, J. Vac. Sci. Technol. A 20, p.919, 2002
- [Gaboriau05] « Etching mechanisms of Si and SiO₂ in inductively coupled fluorocarbon plasmas: Correlation between plasma species and surface etching », F. Gaboriau, M.C. Peignon-Fernandez, G. Cartry, C. Cardinaud, J. Vac. Sci. Technol. A 23, p.226, 2005
- [Gaboriau06] « Etching mechanisms of Si and SiO₂ in fluorocarbon ICP plasmas: analysis of the plasma by mass spectrometry, Langmuir probe and optical emission spectroscopy », F. Gaboriau, G. Cartry, M.C. Peignon, C. Cardinaud, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, p.1830, 2006
- [Godyak92] « Measurements of electron energy distribution in low pressure RF discharges » D.A. Godyak, R.B. Piejak, B.M. Alexandrovitch, Plasma Sources Sci. Technol. 1, p.36, 1992
- [Gosset03] « Integration of SiOC air gaps in copper interconnects » L.G. Gosset, V. Arnal, P. Brun, M. Broekaart, C. Monget, N. Casanova, M. Rivoire, J.-C. Oberlin, J. Torres, Micro. Eng. 70, p.274, 2003
- [Goto94] « Cross Section Measurements for Electron-Impact Dissociation of CHF₃ into Neutral and Ionic Radicals » M. Goto, K. Nakamura, H. Toyoda, H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 33 (Part 1, N° 6A), p.3602, 1994
- [Gottscho92] « Microscopic uniformity in plasma etching » R.A. Gottscho, C.W. Jurgensen, D.J. Vitkavage, J. Vac. Sci. Technol. B 10(5), p.2133, 1992
- [Grill03] « Plasma enhanced chemical vapor deposited SiOCH dielectrics: from low-k to extreme low-k interconnect materials », A. Grill, J. Appl. Phys. 93(3), p.1785, 2003
- [Gudmundsson99] « Experimental studies of O₂/Ar plasma in a planar inductive discharge », J.T. Gudmundsson, T. Kimura, M.A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. 8, p.22, 1999
- [Gunter95a] « Thickness determination of uniform overlayers on rough substrates by angle-dependant XPS » P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, Appl. Surf. Sci. 89, p.69, 1995

-
- [Gunter95b] « Thickness determination of uniform overlayers on rough substrates : A comparison of calculations for Al₂O₃/Al to x-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy experiments on technical aluminium foils » P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, J. Vac. Sci. Technol. 13(3), p.1290, 1995
- [Gunter97] « Surface roughness effects in quantitative XPS : magic angle for determining overlayer thickness » P.L.J. Gunter, O.L.J. Gijzeman, J.W. Niemantsverdriet, Appl. Surf. Sci. 115, p.342, 1997
- [Hebner02] « Spatially resolved CF, CF₂, SiF and SiF₂ densities in fluorocarbon containing inductively driven discharges » G.A. Hebner, Appl. Surf. Sci. 192, p.161, 2002
- [Hollinger86] « Analyse chimique et caractérisation », G. Hollinger, Ed. E. Roth, C. Genty, Techniques de l'ingénieur 3, p.2625, 1986
- [Hobrock64] « Electron Impact Studies of Some Trihalomethanes : Trichloromethane, Dichlorofluoromethane, Chlorodifluoromethane, and Trifluoromethane », D.L. Hobrock, R.W. Kiser, The Journal of Physical Chemistry 68(3), p.575, 1964
- [Hopkins95] « Langmuir probe technique for plasma parameter measurement in a medium density discharge », M.B. Hopkins, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 100, p.415, 1995
- [Horiike95] « High rate and highly selective SiO₂ etching employing inductively coupled plasma and discussion on reaction kinetics », Y. Horiike, K. Kubota, H. Shindo, T. Fukasawa, J. Vac. Sci. Technol. A 13(3), p.801, 1995
- [Hua05] « Plasma-surface interactions of nanoporous silica during plasma-based pattern transfer using C₄F₈ and C₄F₈/Ar gas mixtures » X. Hua, C. Stolz, G.S. Oehrlein, P. Lazzeri, N. Coghe, M. Anderle, C.K. Inoki, T.S. Kuan, P. Jiang, J. Vac. Sci. Technol. A 23(1), p.151, 2005
- [Hua05b] « Effects of Plasma Etch and Stripping on ULK Materials » X.Hua, G.S. Oehrlein, P. Lazzeri, E. Iacob, M. Anderle, C.K. Inoki, T.S. Kuan, P. Jiang, W.-L.Wu, Future Fab Intl. 19, 28 juin 2005
- [Humbird04a] « Fluorocarbon plasma etching of silicon: Factors controlling etch rate » D. Humbird, D.B. Graves, J. Appl. Phys. 96(1), p.65, 2004
- [Humbird04b] « Molecular dynamics simulations of Ar⁺-induced transport of fluorine through fluorocarbon films » D. Humbird, D.B. Graves, X. Hua, G.S. Oehrlein, Appl. Phys. Lett. 84(7), p.1073, 2004

- [Iacopi03] « Impact of LKD5109TM low-k to cap/liner interface in single damascene process and performance », F.Iacopi, M. Patz, I. Vos, Zs. Tokei, B. Sijmus, Q.T. Le, E. Sleenckx, B. Eyckens, H. Struyf, A. Das, K. Maex, *Microelec. Engineering* 70, p.293, 2003
- [ITRS03] International Technology Roadmap for Semiconductors 2003
<http://public.itrs.net>
- [Jiang01] « Trench etch processes for dual damascene patterning of low-k dielectrics » P. Jiang, F.G. Celii, W.W. Dostalík, K.J. Newton, H. Sakima *J. Vac. Sci. Technol. A* 19(4), p.1388, 2001
- [Joubert94I] « Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma » O. Joubert, G.S. Oehrlein, Y. Zhang, *J. vac. Sci. Technol. A* 12(3), p.658, 1994
- [Joubert94II] « Fluorocarbon high density plasma. VI. Reactive ion etching lag model for contact hole silicon dioxide etching in an electron cyclotron resonance plasma » O. Joubert, G.S. Oehrlein, M. Surendra, *J. vac. Sci. Technol. A* 12(3), p.665, 1994
- [Kim99] « Characteristics of self bias voltage and poly-Si etching in pulsed helicon wave plasma », J.-H. Kim, C.-J. Kang, T.-H. Ahn, J.-T. Moon, *Thin Solid Films* 345, p.124, 1999
- [Kim01] « Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition », J.Y. Kim, M.S. Hwang, Y.-H. Kim, H.J. Kim, Y. Lee, *J. Appl. Phys.* 90(5), p.2469, 2001
- [Kimura01] « Modelling finite cylinder electronegative discharges », T. Kimura, A.J. Lichtenberg, M.A. Lieberman, *Plasma Sources Sci. Technol.* 10, p.430, 2001
- [Kirmse94] « Fluorocarbon high density plasmas. VIII. Study of the ion flux composition at the substrate in electron cyclotron resonance etching processes using fluorocarbon gases » K.H.R. Kirmse, A.E. Wendt, G.S. Oehrlein, Y. Zhang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(4), p.1287, 1994
- [Kirmse96] « SiO₂ to Si selectivity mechanisms in high density fluorocarbon plasma etching » K.H.R. Kirmse, A.E. Wendt, S.B. Disch, J.Z. Wu, I.C. Abraham, J.A. Meyer, R.A. Breun, R.C. Woods, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14(2), p.710, 1996
- [Kiss92] « CF and CF₂ actinometry in a CF₄/Ar plasma » L.D.B. Kiss, J.P. Nicolai, W.T. Conner, H.H. Sawin, *J. Appl. Phys.* 71(7), p.3186, 1992
- [Kortshagen94] « Spatial variation of the electron distribution function in a rf inductively coupled plasma: experimental and theoretical study » U. Kortshagen, I. Pukropski, M. Zzthoff, *J. Appl. Phys.* 76, p.2048, 1994

-
- [Kouznetsov96] « Modelling electronegative discharges at low pressure », I.G. Kousnetsov, A.J. Lichtenberg, M.A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. 5, p.662, 1996
- [Kropewnicki01] « Understanding the evolution of trench profiles in the via-first dual damascene integration scheme » T. Kropewnicki, K. Doan, B. Tang, C. Björkman, J. Vac. Sci. Technol. A 19(4), p.1384, 2001
- [Kurihara96] « Plasma characteristics observed through high-aspect-ratio holes in C₄F₈ plasma », K. Kurihara, M. Sekine, Plasma Sources Sci. Technol. 5, p.121, 1996
- [Kushner00] « An electron impact cross section set for CHF₃ » M.J. Kushner, D. Zhang, J. Appl. Phys. 88(6), p.3231, 2000
- [Langmuir24] « Studies of electric discharge in gases at low pressure » I. Langmuir, H. Mott-Smith, General Electric Rev. 25, p.449, 1924
- [Laffosse05] « Etude de la gravure assistée par plasma du semi-conducteur II-VI HgCdTe pour application à la fabrication de détecteurs infrarouge multispectraux » E. Lafosse, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, CEA-LETI Grenoble, 2005
- [Lejeune91] « Electron-and ion-assisted silicon surface chemistry in a DC-excited CHF₃ plasma » C. Lejeune, C. Cardinaud, E. Collard, J.P. Grandchamp, G. Turban, J. Phys. D: Appl. Phys. 24, p.887, 1991
- [Li99] « Mass spectrometric measurements on inductively coupled fluorocarbon plasmas: Positive ions, radicals and endpoint detection » X. Li, M. Schaepkens, G.S. Oehrlein, R.E. Ellefson, L.C. Frees, N. Mueller, N. Korner, J. Vac. Sci. Technol. A 17(5), p.2438, 1999
- [Lichtenberg94] « Modelling electronegative plasma discharges », A.J. Lichtenberg, V. Vahedi, M.A. Lieberman, T. Rognlien, J. Appl. Phys. 75(5), p.2339, 1994
- [Lichtenberg00] « Transitions and scaling laws for electronegative discharge models », A.J. Lichtenberg, M.A. Lieberman, I.G. Kouznetsov, T.H. Chung, Plasma Sources Sci. Technol. 9, p.45, 2000
- [Lieberman94] « Principles of Plasma Discharge and Materials Processing » M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Wiley, New York, 1994
- [Lieberman96] « Global models of pulsed-power-modulated high-density, low-pressure discharges », M.A. Lieberman, S. Ashida, Plasma Sources Sci. Technol. 5, p.145, 1996
- [Lieberman99] « Instabilities in low-pressure inductive discharges with attaching gases », M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, A.M. Marakhtanov, Appl. Phys. Lett. 75(23), p.3617, 1999

- [Louveau04] « Dry ashing process evaluations for porous ULK films » O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfour, I. Kalinovski, J. Su, G. Hills, D. Louis, *Microelec. Engineering* 73-74, p. 351, 2004
- [Lymberopoulos98] « Fluid simulation of a pulsed-power inductively coupled argon plasma », D.P. Lymberopoulos, V.I. Kolobov, D.J. Economou, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(2), p.564, 1998
- [Maex03] « Low dielectric constant materials for microelectronics », K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* 93(11), p.8793, 2003
- [Maier01] « Low dielectric constant polymers for microelectronics », G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* 26, p.3, 2001
- [Marakhtanov03] « Stable and unstable behavior of inductively coupled electronegative discharges », A.M. Marakhtanov, M. Tuszewski, M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, P. Chabert, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21(6), p1849, 2003
- [Mark75] « Cross section for single and double ionisation of N₂ and O₂ molecules by electron impact from threshold up to 170 eV » T.D. Mark, *J. Chem. Phys.* 63, p.3731, 1975
- [Miyata96] « Infrared diode laser absorption spectroscopy measurements of CF_X (X=1-3) radical densities in electron cyclotron resonance plasmas employing C₄F₈, C₂F₆, CF₄, and CHF₃ gases » K. Miyata, M. Hori, T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(4), p.2343, 1996
- [Mosig02] « Integration challenges of porous ultra low-k spin-on dielectrics » K. Mosig, T. Jacobs, K. Brennan, M. Rasco, J. Wolf, R. Augur, *Micro. Eng.* 64, p.11, 2002
- [Oehrlein85] « Near-surface damage and contamination after CF₄/H₂ reactive ion etching of Si » Oehrlein, YH Lee, EJ Petrillo, RM Tromp, JC Tsang, *J. Electrochem. Soc.* 132, p.1441, 1985
- [Oehrlein93] « Effects of ion bombardment in plasma etching on the fluorinated silicon surface layer: Real-time and postplasma surface studies » G.S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11(1), p.34, 1993
- [Oehrlein94I] « Fluorocarbon high density plasma. I. Fluorocarbon film deposition and etching using CF₄ and CHF₃ » G.S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, M. Haverlag, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(2), p.323, 1994
- [Oehrlein94II] « Fluorocarbon high density plasma. II. Silicon dioxide and silicon etching using CF₄ and CHF₃ », G.S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(2), p.333, 1994
-

-
- [Ono00] « Dynamics of plasma-surface interactions and feature profile evolution during pulsed plasma etching », K. Ono, M. Tuda, Thin Solid Films 374, p.208, 2000
- [Overzet89] « Enhancement of the negative ion flux to surfaces from radio-frequency processing discharges », L.J. Overzet, J.H. Beberman, J.T. Verdeyen, J. Appl. Phys. 66(4), p.1622, 1989
- [Overzet93] « Model for charge movement after the radio frequency excitation is extinguished », L.J. Overzet, J. Vac. Sci. Technol. A 11(4), p.1114, 1993
- [Pastol89] « Caractérisation de plasmas de methane. Application au depot de couches minces de carbone amorphe hydrogéné » A. Pastol, thèse de doctorat de l'université de Nantes, 1989
- [Plihon05a] « Double layer formation in the expanding region of an inductively coupled electronegative plasma » N. Plihon, C.S. Corr, P. Chabert, Appl. Phys. Lett. 86, 091501, 2005
- [Plihon05b] « Periodic formation and propagation of double layers in the expanding chamber of an inductive discharge operating in Ar/SF₆ mixtures » N. Plihon, C.S. Corr, P. Chabert, J.-L. Raimbault, J. Appl. Phys. 98, 023306, 2005
- [Possémé03] « Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO₂ in fluorocarbon based plasmas » N. Possémé, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, P. Mangiagalli, J. Vac. Sci. Technol. B 21(6), p.2432, 2003
- [Possémé04] « Etching of porous SiOCH materials in fluorocarbon-based plasmas » N. Possémé, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, N. Rochat, J. Vac.Sci. Technol. B 22(6), p.2772, 2004
- [Possémé05] « Etude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS » N. Possémé, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, 2005
- [Ramamurthi02a] « Two-dimensional pulsed-plasma simulation of a chlorine discharge », B. Ramamurthi, D.J. Economou, J. Vac. Sci. Technol. A 20(2), p.467, 2002
- [Ramamurthi02b] « Pulsed-power plasma reactors : two-dimensional electropositive discharge simulation in a GEC reference cell », B. Ramamurthi, D.J. Economou, Plasma Sources Sci. Technol. 11, p.324, 2002
- [Rolland00] « Etude du procédé de gravure sélective de l'oxyde de silicium en plasma dense de CHF₃/CH₄ » L. Rolland, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2000

- [Rueger97] « Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF_3 in an inductively coupled plasma reactor » N.R Rueger, J.J. Beulens, M. Schaepkens, M.F. Doemling, J.M. Mirza, T.E.F.M. Standaert, G.S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A 15(4), p.1881, 1997
- [Rueger99] « Selective etching of SiO_2 over polycrystalline silicon using CHF_3 in an inductively coupled plasma reactor » N.R Rueger, M.F. Doemling, M. Schaepkens, J.J. Beulens, T.E.F.M. Standaert, G.S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A 17(5), p.2492, 1999
- [Samukawa93] « Time-modulated electron cyclotron resonance plasma discharge for controlling generation of reactive species », S. Samukawa, S. Furuoya, Appl. Phys. Lett. 63(15), p.2044, 1993
- [Samukawa02] « Development of high-density plasma reactor for high-performance processing and future prospects », S. Samukawa, Appl. Surf. Sci. 192, p.216, 2002
- [Sankaran03] « Fluorocarbon plasma etching and profile evolution of porous low-dielectric-constant silica » A. Sankaran, M.J. Kushner, Appl. Phys. Lett. 82(12), p.1824, 2003
- [Sankaran04] « Integrated feature scale modelling of plasma processing of porous and solid SiO_2 » A. Sankaran, M.J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A 22(4), p.1242, 2004
- [Satyanarayana05] « Damage Mechanisms in Porous Low-k Integration » S. Satyanarayana, R. McGowan, B. White, S.D. Hosali, Sematech, Freescale Semiconductor, Advanced Micro Devices, Semiconductor International, 6/1/2005
- [Schaepkens98] « Asymmetric microtrenching during inductively coupled plasma oxide etching in the presence of a weak magnetic field » M. Schaepkens, G.S. Oehrlein, Appl. Phys. Lett. 72(11), p.1293, 1998
- [Schaepkens00] « Effects of radio frequency bias frequency and radio frequency bias pulsing on SiO_2 feature etching in inductively coupled fluorocarbon plasmas » M. Schaepkens, G.S. Oehrlein, J.M. Cook J. Vac. Sci. Technol. B 18(2), p.856, 2000
- [Schaepkens01] « A review of SiO_2 etching studies in inductively coupled fluorocarbon plasmas » M. Schaepkens, G.S. Oehrlein, Journal of the electrochemical society 148(3), p. C211, 2001
- [Schaepkens01b] « Gas-phase studies in inductively coupled fluorocarbon plasmas » M. Schaepkens, I. Martini, E.A. Sanjuan, X. Li, G.S. Oehrlein, W.L. Perry, H.M. Anderson, J. Vac. Sci. Technol. A 19(6), p.2946, 2001
- [Scofield76] J.H. Scofield, J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 8, p. 129, 1976
-

-
- [Seah84] « Quantitative XPS: the calibration of spectrometer intensity-energy response functions » M.P. Seah, M.T. Anthony, Surf. And Interf. Analysis 6, p.230, 1984
- [Shaqfeh89] « Simulation of reactive ion etching pattern transfer » E.S.G. Shaqfeh, C.W. Jurgensen, J. Appl. Phys. 66(10), p.4664, 1989
- [Shamirayan02] « Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma », D. Shamiryan, M.R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, K. Maex, J. Vac. Sci. Technol. B 20(5), p.1923, 2002
- [Sheridan99] « Positive ion flux from a low-pressure electronegative discharge », T. E. Sheridan, P. Chabert, R. W. Boswell, Plasma Sources Sci. Technol. 8, p.457, 1999
- [Shirley72] D.A. Shirley, Phys. Rev. B5, p.4709, 1972
- [Singh00] « Appearance potential mass spectrometry: Discrimination of dissociative ionisation products » H. Singh, J.W. Coburn, D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A 18(2), p.299, 2000
- [Smith97] « Bias formation in a pulsed radiofrequency argon discharge », H.B. Smith, C. Charles, R.W. Boswell, H. Kumahara, J. Appl. Phys. 82(2), p.561, 1997
- [Sobolewski99] « Ion energy distributions and sheath voltages in a radio-frequency-biased inductively coupled, high-density plasma reactor » M.A. Sobolewski, J.K. Olthoff, Y. Wang, J. Appl. Phys. 85(8), p.3966, 1999
- [Sowa00] « Fluorocarbon polymer deposition kinetics in a low-pressure, high-density, inductively coupled plasma reactor », M.J. Sowa, M.E. Littau, V. Pohray, J.L. Cecchi, J. Vac. Sci. Technol. BA 18(5), p.2122, 2000
- [Spicer58] W.E. Spicer, Phys. Rev. 112, p.1114, 1958
- [Standaert98] « High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer » T.E.F.M. Standaert, N.R. Rueger, P.G.M. Sebel, G.S. Oehrlein, J.M. Cook, J. Vac. Sci. Technol. A 16(1), p.239, 1998
- [Standaert99] « Patterning of fluorine-, hydrogen-, and carbon-containing SiO₂-like low dielectric constant materials in high-density fluorocarbon plasmas: Comparison with SiO₂ » T.E.F.M. Standaert, P.J. Matsuo, S.D. Allen, G.S. Oehrlein, T.J. Dalton, J. Vac. Sci. Technol. A 17, p.2742, 1999
- [Standaert00] « Etching of xerogel in high-density fluorocarbon plasmas » T.E.F.M. Standaert, E.A. Joseph, G.S. Oehrlein, A. Jain, W.N. Gill, P.C. Wayner, Jr., and J.L. Plawsky, J. Vac. Sci. Technol. A 18(6), p.2742, 2000

- [Standaert04] « Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide » T.E.F.M. Standaert, C. Hedlung, E.A. Joseph, G.S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A 22(1), p.53, 2004
- [Subramonium04] « Pulsed plasmas as a method to improve uniformity during materials processing » P. Subramonium, M.J. Kushner, J. Appl. Phys. 96(1), p.82, 2004
- [Sudit94] « A study of the accuracy of various Langmuir probe theories » I.D. Sudit, R.C. Woods, J. Appl. Phys. 76(8), p.4488, 1994
- [Sugai92] « Appearance mass spectrometry of neutral radicals in radio frequency plasmas » H. Sugai, H. Toyoda, J. Vac. Sci. Technol. A 10(4), p.1193, 1992
- [Sugai95] « Diagnostics and control of radicals in an inductively coupled etching reactor », H. Sugai, K. Nakamura, Y. Hikosaka, M. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A 13(3), p.887, 1995
- [Suzuki98] « Power transfer efficiency and mode jump in an inductively RF discharge », K. Suzuki, K. Nakamura, H. Ohkubo, H. Sugai Plasma Sources Sci. Technol. 7, p.13, 1998
- [Tatsumi05] « Quantitative control of etching reactions on various SiOCH materials » T. Tatsumi, K. Urata, K. Nagahata, T. Saitoh, Y. Nogami, K. Shinohara, J. Vac. Sci. Technol. A 23(4), p.938, 2005
- [Tsai89] « Gas-Phase Atom-Radical Kinetics of Atomic Hydrogen Reactions with CF₃, CF₂, and CF Radicals » C. Tsai, D.L. McFadden, J. Phys. Chem. 93, p.2471, 1989
- [Tanuma91] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 11, p.927, 1991
- [Tanuma93] « Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50-200 eV Range » S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 21, p.165, 1993
- [Tanuma97] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 25, p.25, 1997
- [Tougaard97] S. Tougaard, Surf. Interf. Anal. 25, p.137, 1997
- [Turner99] « Hysteresis and the E-to-H transition in radiofrequency inductive discharges », M.M. Turner, M.A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. 8, p.313, 1999
- [Tuszewski96] « An electronegative inductive discharge instability », M. Tuszewski, J. Appl. Phys. 79(12), p.8967, 1996
- [Tuszewski02] « Equilibrium properties of Ar/SF₆ inductive plasma discharges », M. Tuszewski, R.R. White, Plasma Sources Sci. Technol. 11, p.338, 2002

-
- [Tuszewski03] « Relaxation oscillations of low-frequency Ar/SF₆ inductive plasma discharges », M. Tuszewski, R.R. White, G.A. Wurden, Plasma Sources Sci. Technol. 12, p.396, 2003
- [Tuszewski03b] « Downstream instabilities of electronegative plasma discharges », M. Tuszewski, S. Peter Gary, Phys. Plasmas 10(2), p.539, 2003
- [Tuszewski03c] « Instabilities of Ar/SF₆ inductive plasma discharges », M. Tuszewski, R.R. White, J. Appl. Phys. 94(5), p.2858, 2003
- [Vender92] « Ion-induced fluorination in electron cyclotron resonance etching of silicon studied by X-ray photoelectron spectroscopy » D. Vender, M. Haverlag, G.S. Oehrlein, Appl. Phys. Lett. 61(26), p.3136, 1992
- [Ventzek94] « Two-dimensional modelling of high plasma density inductively coupled sources for materials processing », P.L.G. Ventzek, R.J. Hoekstra, M.J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. B 12(1), p.461, 1994
- [Wang98] « X-ray photoelectron spectroscopic analysis on plasma-etched SiO₂ aerogel with CHF₃ » S.J. Wang, I.S. Jin, H. Park, Surf. and Coating Technol. 100-101, p.59, 1998
- [Wang00] « Effects of H₂ addition in magnetized inductively coupled C₂F₆ plasma etching of silica aerogel film » S.J. Wang, H. Park, G.Y. Yeom, S. Hyum, Jpn. J. Appl. Phys. 39, p.7007, 2000
- [Wang04] « A comparative study of low dielectric constant barrier layer, etch stop and hardmask films of hydrogenated amorphous Si-(C, O, N) », Y.H. Wang, M.R. Moitreyee, R. Kumar, L. Shen, K.Y. Zeng, J.W. Chai, J.S. Pan, Thin Solid Films 460, p.211, 2004
- [Wannier53] G.H. Wannier, Phys. Rev. 90, p.817, 1953
- [Westerheim95] « Substrate bias effects in high-aspect-ratio SiO₂ contact etching using an inductively coupled plasma reactor » A.C. Westerheim, A.H. Labun, J.H. Dubash, J.C. Arnold, H.H. Sawin, V. Yu-Wang, J. Vac. Sci. Technol. A 13(3), p.853, 1995
- [Xu00] « Hysteresis and mode transitions in a low-frequency inductively coupled plasma », S. Xu, K.N. Ostrikov, W. Luo, S. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A 18(5), p.2185, 2000
- [Ziegler85] « The stopping and ranges of ions in solids, Vol.1 » J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, publié par Pergamon (New York), 1985

Annexe

Flux d'ions et fraction d'ions négatifs

I. Calcul du courant ionique

I. A. Notion de gaine et longueur de Debye

Au voisinage d'une paroi électriquement neutre, les électrons et les ions se comportent différemment. Les électrons, dont la masse est très inférieure à celle des ions, se déplacent plus rapidement. Leur mobilité est plus importante. Ils sont perdus à un taux plus élevé sur les parois. Ainsi, les parois se chargent négativement par rapport au plasma. Un champ électrique apparaît, permettant de conserver la neutralité électrique du plasma. En effet, ce champ dirigé depuis le plasma vers les parois ralentit la perte des électrons et accélère celle des ions. Les flux ionique et électronique deviennent égaux sur les parois. Une zone de charge d'espace apparaît : la gaine électrostatique. Autour d'un conducteur électriquement polarisable, une gaine se forme également. La sonde, polarisée négativement, est isolée du plasma par une gaine ionique, zone de charge d'espace positive. Polarisée positivement, elle est entourée d'une gaine électronique.

Avant d'évaluer l'épaisseur de la gaine autour de la sonde, il est nécessaire de définir une grandeur physique importante : la **longueur de Debye**. Cette longueur caractérise la distance d'écrantage d'une charge électrique plongée dans le plasma. :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad \text{soit } \lambda_{De} (cm) = 743 \sqrt{\frac{T_e (eV)}{n_e (cm^{-3})}}$$

Sudit et al. [Sudit 94] utilisent la théorie de Child- Langmuir appliquée à une gaine non collisionnelle pour déterminer le courant collecté en fonction de g l'épaisseur de la gaine et $V_S = V_{sonde} - V_p$ le potentiel de la sonde. L'épaisseur de gaine est alors donnée par cette expression :

$$g = \lambda_{De} \left(\frac{q |V_{sonde} - V_p|}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad (58)$$

Notons que l'épaisseur de la gaine augmente avec le potentiel de la sonde V_S .

I. B. Flux de Bohm en plasma électropositif

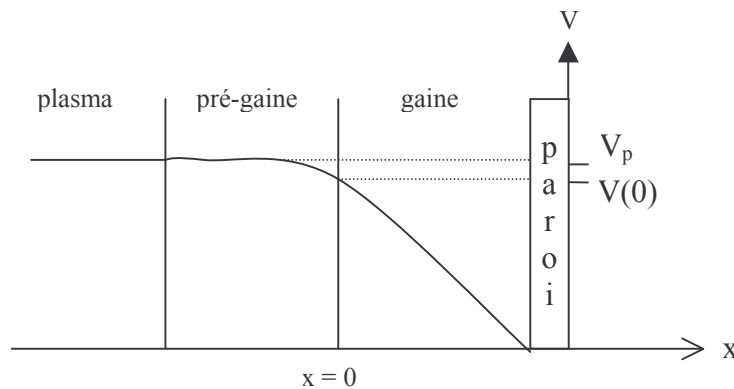


figure 1 : représentation schématique des variations du potentiel au voisinage d'une paroi

La zone de charge d'espace au voisinage des parois est nécessaire pour maintenir la neutralité du plasma. Voyons maintenant les conditions requises pour que cette gaine puisse se former. Nous indiquons sur la figure 1 les variations du potentiel au voisinage d'une paroi lorsqu'une gaine est formée. Selon Bohm, la gaine et le plasma sont séparés par une pré-gaine ou région quasi-neutre.

Les calculs suivants sont effectués en **plasmas électropositifs** et supposent l'absence de collisions dans la gaine. Dans nos conditions de basses pressions, les libres parcours moyens des particules sont grands, les gaines sont non collisionnelles. Le flux ionique à travers la gaine est ainsi conservé :

$$n_i(0)v(0) = n_i(x)v(x) \quad (59)$$

Les électrons sont en équilibre de Boltzmann. La densité électronique dans la gaine s'écrit :

$$n_e(x) = n_e(0) \cdot \exp\left(q \frac{V(x) - V(0)}{k_B T_e}\right) \quad (60)$$

En lisière de gaine, on considère le plasma électriquement neutre. Les densités électronique et ionique sont égales en limite de gaine : $n_i(0) = n_e(0)$. Ces hypothèses posées, nous pouvons écrire la conservation de l'énergie des ions à la traversée de la gaine :

$$\frac{1}{2} m_i v^2(0) + qV(0) = \frac{1}{2} m_i v^2(x) + qV(x) \quad (61)$$

Dans la gaine, la vitesse des ions est donc :

$$v(x) = \sqrt{v^2(0) - \frac{2q}{m_i} [V(x) - V(0)]} \quad (62)$$

L'équation de poisson est donnée par :

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon_0} [n_e(x) - n_i(x)] \quad (63)$$

$$\text{Si une gaine est formée, elle est chargée positivement : } \frac{d^2 V(x)}{dx^2} \leq 0 \quad (64)$$

Les équations (63) et (64) impliquent $n_e(x) \leq n_i(x)$. L'équation (59) fournit la densité ionique dans la gaine $n_i(x)$. La densité électronique $n_e(x)$ est donnée par l'équation (60). Enfin, avec la neutralité électrique en lisière de gaine, nous obtenons :

$$\exp\left(q \frac{V(x) - V(0)}{k_B T_e}\right) \leq \frac{v(0)}{v(x)} \quad (65)$$

La vitesse des ions dans la gaine, donnée par l'équation (61), nous permet d'écrire :

$$\exp\left(-2q \frac{V(x) - V(0)}{k_B T_e}\right) \geq 1 - \frac{2q}{m_i v^2(0)} [V(x) - V(0)] \quad (66)$$

Lorsque x est proche de zéro, le terme en exponentiel peut être linéarisé. La vitesse des ions à l'entrée de la gaine s'écrit alors :

$$v(0) \geq u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \text{ avec } T_e \gg T_i \quad (67)$$

Les ions doivent posséder, à l'entrée de la gaine, une vitesse largement supérieure à leur vitesse thermique. La pré-gaine permet d'accélérer les ions à cette vitesse minimale appelée vitesse acoustique ionique ou vitesse de Bohm, u_B . Le critère de Bohm constitue le critère de formation d'une gaine de charge d'espace positive.

Calculons maintenant la densité en ions positifs en lisière de gaine afin d'exprimer le flux ionique atteignant les parois, flux appelé flux de Bohm. Au cœur du plasma, les ions ne subissent l'action d'aucune force attractive ou répulsive, leur énergie provient uniquement de l'agitation thermique. Cependant, le calcul précédent montre que la vitesse de Bohm est largement supérieure à la vitesse thermique. Ainsi, la conservation de l'énergie des ions à travers la pré-gaine se résume à :

$$\frac{1}{2} m_i v^2(0) = q(V_p - V(0))$$

Puisque $v(0) \geq u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$, la gaine est stable si : $V_p - V(0) = \frac{k_B T_e}{2q}$ (68)

La neutralité électrique en lisière de gaine et l'équation de Boltzmann pour les électrons nous permettent d'écrire :

$$n_i(0) = n_e(0) = n_e \cdot \exp\left(-q \frac{V_p - V(0)}{k_B T_e}\right) = 0,6 n_e \quad (69)$$

avec n_o la densité électronique au cœur du plasma.

Le flux de Bohm est : $\phi_B = n_i(0) v_i(0) = 0,6 n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$ (70)

Il représente le flux d'ions en entrée de gaine. Comme la gaine est non collisionnelle, il représente également le flux d'ions atteignant la surface.

I. C. Densité ionique

L'expression du courant dû aux ions positifs dans le cas d'une sonde plane est alors donnée par :

$$I_i = A e \langle n_i v \rangle = A e \phi_B = 0,6 A e n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (71)$$

avec A la surface de collection des particules. Pour une sonde cylindrique, l'expression du courant collecté par la sonde est plus compliquée car elle prend en compte le mouvement des particules autour de la sonde. Nous ne nous attarderons pas sur ce calcul. Les expressions des courants suivant la nature et la géométrie de la sonde sont répertoriées dans le tableau 1.

tableau 1 : expressions des courants ionique et électronique suivant la géométrie de la sonde

Région répulsive		$V_S = V_{sonde} - V_p \leq 0$	$I_e = I_{the} \cdot \exp\left(\frac{eV_S}{k_B T_e}\right)$ $= A n_{oe} e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV_S}{k_B T_e}\right)$
Région attractive	Sonde plane	$V_S \geq 0$ $V_S \leq 0$	$I_e = A n e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}}$ $I_i = 0,6 A n e \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$
	Sonde cylindrique	$V_S \geq \frac{k_B T_e}{e}$ $V_S \leq -\frac{k_B T_e}{e}$	$I_e = I_{the} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{eV_S}{k_B T_e}}$ $I_i = I_{thi} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 - \frac{eV_S}{k_B T_i}}$

I. D. Modification du critère de Bohm en plasma électronégatif

En plasma électronégatif, le flux d'ions positifs sur les surfaces est fortement influencé par la présence d'ions négatifs. Braithwaite et Allen [Braithwaite88] modifient le critère de Bohm pour les plasmas électronégatifs. Les hypothèses fondamentales sont :

- les densités des ions négatifs et des électrons dans la gaine sont définies par les équations de Boltzmann
- les ions positifs sont considérés 'froids'
- la gaine est non collisionnelle
- le plasma est électriquement neutre (sauf la gaine)

Les ions positifs doivent posséder en lisière de gaine une vitesse u supérieure à la vitesse de Bohm en plasma électronégatif u_B :

$$u \geq c_s = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i} \frac{1 + \alpha_s}{1 + \gamma \alpha_s}} = u_B \sqrt{\frac{1 + \alpha_s}{1 + \gamma \alpha_s}} \quad (72)$$

avec u_B la vitesse de Bohm en plasma électropositif,

$\gamma = \frac{T_e}{T_-}$ le rapport des températures des électrons et des ions négatifs

$\alpha_s = \frac{n_{-s}}{n_{es}}$ la fraction d'ions négatifs en lisière de gaine.

Ainsi, dans le cas d'un plasma faiblement électronégatif, $\alpha \ll 1$, la vitesse des ions positifs est $c_s = u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$. Cette vitesse est identique à celle calculée en plasmas électropositifs. La chute de

potentiel dans la pré-gaine reste imposée par les électrons. Pour un plasma fortement électronégatif, $\alpha \gg 1$, les ions positifs ont en limite de gaine la vitesse $c_s = \sqrt{\frac{kT_-}{m_i}} = u_B \sqrt{\frac{1}{\gamma}}$. Les électrons ne sont plus assez nombreux pour imposer le potentiel. La présence d'ions négatifs modifie fortement le flux d'ions positifs sur les surfaces à graver et donc le flux collecté par une sonde polarisée négativement.

En plasma électropositif, la densité en ions positifs se calcule en tenant compte de l'extension de la gaine. Le logiciel de la sonde de Langmuir fournit cette densité. En plasma électronégatif, le calcul de la densité en ions positifs doit tenir compte de la modification du critère de Bohm. Le logiciel n'effectue pas cette correction. Par conséquent, la densité en ions positifs donnée par le logiciel est incorrecte.

II. Estimation de la fraction d'ions négatifs $\alpha = n_- / n_e$

II. A. Méthode 1 : Rapport des courants de saturation [Boyd59] [Braithwaite88]

Le courant de saturation ionique est proportionnel au flux d'ions positifs Γ_s à l'entrée de la gaine car la gaine est non collisionnelle. En plasma électronégatif, ce flux de Bohm dépend de α , la fraction d'ions négatifs (cf équation (72)). Ainsi :

$$I_{sat}^+ = e.A.\Gamma_s(\alpha) \quad (73)$$

Le courant de saturation électronique est égal au courant thermique obtenu au potentiel plasma car le courant ionique est négligeable devant le courant électronique à ce potentiel :

$$I(V_p) = \frac{1}{4} e A n_{eo} v_{the} \quad (74)$$

avec n_{eo} la densité électronique au cœur du plasma et v_{the} la vitesse thermique des électrons.

Le rapport de ces courants donne : $R = \frac{I(V_p)}{I_{sat}^+} = \frac{n_{eo} v_{the}}{4\Gamma_s(\alpha)}$ En faisant apparaître la vitesse de Bohm en plasma électropositif u_B , nous obtenons :

$$R = \frac{I(V_p)}{I_{sat}^+} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8m_+}{\pi m_e}} \frac{n_{eo} u_B}{\Gamma_s(\alpha)} \quad (75)$$

avec $\frac{\Gamma_s(\alpha)}{n_{eo} u_B}$ le flux d'ions positifs normalisé. Ce flux normalisé est calculé dans le modèle de Braithwaite et Allen corrigé par Sheridan et Chabert [Sheridan99]. Il est obtenu en fonction de $\alpha = \frac{n_-}{n_e}$, la fraction d'ions négatifs. Ainsi, la mesure du rapport des courants de saturation permet de calculer le flux d'ions positifs normalisé. Ensuite, le modèle de Sheridan et Chabert nous fournit la fraction d'ions négatifs correspondante (cf. figure 2).

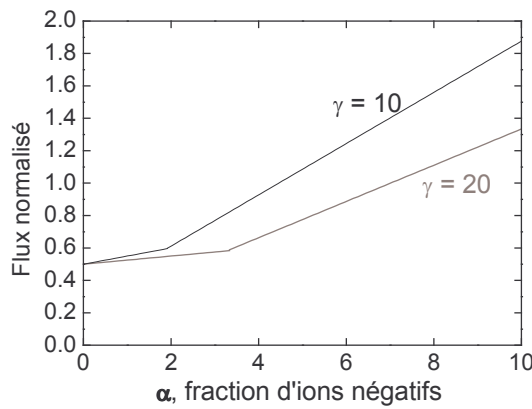


figure 2 : Evolution du flux d'ions positifs normalisé $\Gamma_s(\alpha)/n_{eo} u_B$ en fonction de la fraction d'ions négatifs α , pour deux rapports de températures des électrons et des ions négatifs $\gamma = T_e/T_-$

II. B. Méthode 2 : Potentiel flottant

Lorsque la sonde n'est pas polarisée, elle se porte au potentiel flottant. Les électrons sont en équilibre de Boltzman, leur densité à l'intérieur de la gaine est donnée par l'équation (60). Le flux d'électrons sur les murs s'écrit alors :

$$\Gamma_{ewall} = \frac{1}{4} n_e(0) v_{the} \exp\left(e \frac{V_{wall} - V(0)}{k_B T_e}\right) \quad (76)$$

$V(0)$ est le potentiel à l'entrée de gaine, $V_{wall} = V_f$, et V_p est le potentiel plasma, potentiel d'entrée de la pré-gaine. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, la gaine est stable si $V_p - V(0) = \frac{k_B T_e}{2e}$ (cf équation (68)). Ainsi, le flux électronique sur les murs est :

$$\Gamma_{ewall} = \frac{1}{4} n_e(0) v_{the} \exp(0,5) \exp\left(e \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) \quad (77)$$

↪ **En plasma électropositif**, le flux ionique sur les murs est défini par le flux de Bohm :

$$\Gamma_{iwall} = n_i(0) c_s \quad (78)$$

La neutralité électrique en lisière de gaine et l'égalité des flux ionique et électronique sur les murs nous permettent d'écrire :

$$\frac{1}{4} \exp(0,5) \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \exp\left(e \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) = u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (79)$$

$$V_p - V_f = \frac{k_B T_e}{e} \left(0,5 + 0,5 \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) \right) \quad (80)$$

Ainsi, théoriquement on obtient pour l'argon $V_p - V_f = 5,1$ kTe. En pratique, dans notre réacteur, la pente est de 4,4 [Rolland00]. Une évolution linéaire est effectivement observée entre $V_p - V_f$ et la température électronique en plasma d'argon.

↪ **En plasma électronégatif**, le flux ionique $\Gamma_s(\alpha)$ sur les murs prend en compte la modification du critère de Bohm. L'égalité des flux ionique et électronique nous permet encore d'écrire :

$$\frac{1}{4} n_e(0) \exp(0,5) \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \exp\left(e \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) = \Gamma_s(\alpha) \quad (81)$$

Les densités électroniques en lisière de gaine et au cœur du plasma sont reliées par l'équation (69), $n_e(0) = 0,6 n_o$. En divisant l'équation (81) par $(n_o c_s)$, le flux normalisé apparaît.

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \sqrt{\frac{m_i}{k_B T_e}} \exp\left(e \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) = \frac{\Gamma_s(\alpha)}{n_o u_B} \quad (82)$$

$$V_p - V_f = \frac{k_B T_e}{e} \left[\frac{1}{2} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) - \ln\left(\frac{\Gamma_s(\alpha)}{n_o u_B}\right) \right] \quad (83)$$

Le premier terme du membre de droite est classiquement utilisé dans les plasmas électropositifs. Le deuxième terme est une correction due aux ions négatifs. Les mesures de $\Delta V = V_p - V_f$ et de T_e permettent de déterminer $\frac{\Gamma_s}{n_{eo} c_s}$. Le modèle de Sheridan et Chabert

[Sheridan99] est ensuite utilisé pour déduire α .

Cette formule est très intéressante car elle nous permet de connaître l'évolution du flux ionique sur les parois qui est opposée à celle de $V_p - V_f$. Le flux d'ions positifs étant une fonction monotone croissante de α , l'évolution de la fraction d'ions négatifs suit celle du flux ionique.

